Neue Wege zu Phosphacobaltacyclopropanen – vergleichende Untersuchungen hinsichtlich Struktur und Reaktivität zwischen drei- und fünfgliedrigen Phosphacobaltacycloalkanen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Petra Neese
aus Köln

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543904_0075

Neue Wege zu Phosphacobaltacyclopropanen – vergleichende Untersuchungen hinsichtlich Struktur und Reaktivität zwischen drei- und fünfgliedrigen Phosphacobaltacycloalkanen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Petra Neese
aus Köln

1986

Tag der mündlichen Prüfung:	10. März 1986
Dekan	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter der Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Prof. Dr. Ekkehard L i n d n e r
danke ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und sein stetes Interesse.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. W. Hiller und Herrn Dr. R. Fawzi für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, sowie allen Kolleginnen und Kollegen für Diskussionen und tatkräftige Hilfe.

Ferner danke ich allen technischen Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, namentlich Frau M. Engel, Frau B. Frassmann, Frau A. Schauss, Frau C. Wagner, Herrn G. Farag, Herrn S. Ruff, Herrn W. Schober, Herrn P. Wegner und Herrn H.-J. Wurmstich, für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Besonderer Dank gebührt auch Herrn H. Bartholomä (Institut für Organische Chemie) für die Aufnahme der zahlreichen Massenspektren.

Meinen Eltern

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	4
1.	Struktur und Bindungsverhältnisse von Phosphidocobaltaten	4
1.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen	4
1.2.	Reduktion von $[(OC)_3CoPPh_2]_n$ und $[(OC)_3CoPR_2H]_2$ (R = C_6H_{11}, t-Bu) mit Natriumgranulat	4
1.3.	Darstellung der Mischsalze $[(OC)_3CoPR_2]M_2$ (M = Li, Na; R = Ph, C_6H_{11}, t-Bu)	6
1.4.	Diskussion der IR- und ^{31}P-NMR-Spektren	7
2.	Kationische Alkylierung von $[(OC)_3CoPR_2]M_2$ und $[(OC)_3CoPR_2H]Na$ mit $(H_3CO)_2SO_2$ und CH_2Cl_2 bzw. CH_2I_2	13
2.1.	Interpretation der ^{1}H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von $H_3CCo(CO)_3PR_2CH_3$ (R = Ph, C_6H_{11}, t-Bu)	14
3.	Vergleichende Gegenüberstellung von drei- und fünfgliedrigen Phosphacobaltacycloalkanen ..	18
3.1.	Synthese der Ausgangsmaterialien	18
3.2.	Modifizierte reduktive Cycloeliminierung an $[(OC)_3CoPR_2(CH_2)_nCl]_2$ (n = 1, R = Ph; n = 3, R = Ph, C_6H_{11})	20

3.3. Kristallstrukturbestimmungen von $(OC)_3\overline{CoPPh_2CH_2}$ und $(OC)_3\overline{CoP(C_6H_{11})_2(CH_2)_3}$ .. 21

3.4. Diskussion der Massen-, IR- und NMR-Spektren 26

4. Verhalten von $(OC)_3\overline{CoPPh_2CH_2}$ und $(OC)_3\overline{CoPR_2(CH_2)_3}$ (R = Ph, C_6H_{11}) gegenüber π-Akzeptorliganden 35

4.1. Spektroskopische Charakterisierung von $(OC)_3\overline{CoPR_2(CH_2)_3C{=}O}$ (R = Ph, C_6H_{11}), $Ph_3P(OC)_2\overline{CoPPh_2(CH_2)_3C{=}O}$ und $Ph_3P(OC)_2\overline{CoP(C_6H_{11})_2(CH_2)_3}$ 39

EXPERIMENTELLER TEIL 44

1. Allgemeine Vorbemerkungen 44

1.1. Arbeitsmethodik 44

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 44

1.3. Bemerkungen zu den Analysen 45

1.4. Bemerkungen zu den Messungen 45

2. Bis(tricarbonyldicyclohexylphosphancobalt)-[Co-Co] (1b) 46

3.1. Dinatrium-tricarbonyldiphenylphosphido-cobaltat(-I) (3a) 46

3.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3b,c 47

3.2.1. Dinatrium-tricarbonyldicyclohexylphosphido-cobaltat(-I) (3b) 47

3.2.2. Dinatrium-tricarbonyldi-t-butylphosphido-cobaltat(-I) (3c) 48

Seite

4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a'-c' 48

4.1. Lithium-natrium-tricarbonyldiphenylphosphido-cobaltat(-I) (3a') 49

4.2. Lithium-natrium-tricarbonyldicyclohexyl-phosphidocobaltat(-I) (3b') 49

4.3. Lithium-natrium-tricarbonyldi-t-butyl-phosphidocobaltat(-I) (3c') 49

5.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4a-c 50

5.1.1. Tricarbonylmethyl(methyldiphenylphosphan)-cobalt (4a) 50

5.1.2. Tricarbonylmethyl(methyldicyclohexylphosphan)-cobalt (4b) 51

5.1.3. Tricarbonylmethyl(methyldi-t-butylphosphan)-cobalt (4c) 51

5.2.1. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-cobaltacyclopropan (5a) 52

5.2.2. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-dicyclohexyl-1-phospha-2-cobaltacyclopropan (5b) 52

5.3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 6b,c aus 2b,c 53

5.3.1. Tricarbonylmethyl(dicyclohexylphosphan)-cobalt (6b) 53

5.3.2. Tricarbonylmethyl(di-t-butylphosphan)-cobalt (6c) 54

6. Verbesserte Darstellung von (Chlormethyl)di-phenylphosphan (7a) 54

Seite

7.1. Bis[tricarbonyl(chlormethyl)diphenyl-phosphancobalt][Co-Co] (9a) 55

7.2. Bis[tricarbonyl(3-chlorpropyl)dicyclohexyl-phosphancobalt][Co-Co] (10b) 56

8. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a, 11a,b 57

8.1. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-cobaltacyclopropan (5a) 57

8.2. Verbesserte Darstellung von 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-cobaltacyclopentan (11a) 58

8.3. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-dicyclohexyl-1-phospha-2-cobaltacyclopentan (11b) 59

9.1. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-cobalta-3-cyclohexanon (12a) 59

9.2. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-dicyclohexyl-1-phospha-2-cobalta-3-cyclohexanon (12b) 60

9.3. 2,2-Dicarbonyl-1,1-dicyclohexyl-2-triphenyl-phosphan-1-phospha-2-cobaltacyclopentan (13b) 60

9.4. 2,2-Dicarbonyl-1,1-diphenyl-2-triphenyl-phosphan-1-phospha-2-cobalta-3-cyclohexanon (14a) 61

10. Röntgenstrukturanalysen von 5a und 11b 62

LITERATURVERZEICHNIS 65

ZUSAMMENFASSUNG 72

E I N L E I T U N G

Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen gewinnen in der Rohstoffveredelung zunehmende Bedeutung, da sie eine Realisierung von Synthesen mit hoher Selektivität bei gleichzeitig hoher Aktivität des Katalysators gestatten. In jüngster Zeit hat man gefunden, daß in einer Reihe von in homogener Phase katalysierten Reaktionen metallacyclische Verbindungen mit M-C-σ-Bindung als hochreaktive Zwischenstufen auftreten[1-5]. Die meisten Katalysecyclen sind durch in der Regel gut untersuchte Teilschritte wie oxidative Addition, reduktive Eliminierung[6-8], σ-Alkylwanderung ("CO-Insertion")[9,10], β-H-Übertragung[11-13], Ringverengungsreaktionen[14-17] und C-C-Bindungsspaltung[18] zusammengesetzt. Gezielte Optimierung dieser Teilschritte begünstigt die Selektivität von homogen katalysierten Reaktionen. Dies setzt jedoch die Kenntnis von Faktoren voraus, durch die sich reaktive Zwischenstufen und die zu ihrer Bildung führenden Parameter beeinflussen lassen. Allerdings ist die chemische und spektroskopische Charakterisierung von metallacyclischen Verbindungen wegen ihres von Natur aus instabilen Charakters häufig außerordentlich erschwert. Deshalb sind Synthesen von Modellverbindungen mit möglichst wenig veränderten Eigenschaften von Interesse. Diese Voraussetzung wird von Metallacycloalkanen, welche mit einem metallbenachbarten Donoratom ausgestattet sind[19-20], weitgehend erfüllt. Hierfür gibt es bereits zahlreiche Beispiele mit variierender Ringgröße und unterschiedlichen Übergangsmetallzentren[21-30]. Eine Ausnahme-

stellung hinsichtlich der Reaktivität sowie der Struktur- und Bindungsverhältnisse nehmen durchweg vor allem bei der C-H-Aktivierung eine Schlüsselrolle spielende[31-33] Phosphametallacyclopropane ein. Ihre P-C-Einheit verhält sich nach Kristallstrukturbestimmungen[27,28,34-36] und ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen[28] eher wie ein Heteroolefin. Nachdem Cobalt häufig als Bestandteil hochreaktiver Katalystorsysteme auftritt[37,38], widmet sich diese Arbeit vorwiegend neuen Synthesewegen und den Eigenschaften von cobaltacyclischen Komplexen.

Für die Synthese von inzwischen auch durch Röntgenstrukturanalysen gesicherten Phosphametallacyclopropanen erscheint aufgrund früherer Erfahrungen[22,27,28] die Einwirkung geminaler Dihalogenide auf bifunktionelle Phosphidometallate des Typs $[L_nMPR_2]^{2-}$ erfolgversprechend. Der Zugang zu diesen Spezies wird durch Reduktion der Komplexe $L_nM(Br)PPh_2H$ (L_nM = $Mn(CO)_4$, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_2$) mit überschüssigem Natriumgranulat beschrieben[27,28]. Bei neuerdings durchgeführten ^{31}P-NMR-spektroskopischen Studien frisch bereiteter Reduktionslösungen wurden jedoch P-H-Kopplungskonstanten in der Größenordnung von 300 Hz gefunden[39] und damit die Existenz der ursprünglich angenommenen zweiwertigen Phosphidometallate zumindest in THF-Lösung wieder in Frage gestellt. Der erste Teil der Untersuchung befaßt sich deshalb mit der Gewinnung sowie mit den Bindungs- und Strukturverhältnissen speziell von Phosphidocobaltaten sowohl in Lösung als auch im festen Zustand[40]. Im Hinblick auf ihre Funktion als Edukte für die Darstellung dreigliedriger Ringsysteme interessierte ferner

ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen.

In einem weiteren Abschnitt wird die Synthese drei- und fünfgliedriger Phosphacobaltacycloalkane nach einer modifizierten Methode der reduktiven Cycloeliminierung[21,22,24,25,28] beschrieben[41]. Da hierfür entsprechende Carbonylhalogenocobalt-Verbindungen wie bei Mangan oder anderen Übergangsmetallen nicht zur Verfügung stehen, wurde von zweikernigen Cobaltkomplexen ausgegangen, welche bereits über eine Co-Co-Bindung verfügen. Ziel der Arbeit ist ein Vergleich der chemischen Eigenschaften und der Strukturen von drei- und fünfgliedrigen Phosphacobaltacycloalkanen. Wie bei anderen Übergangsmetallen[27,28] sind zwischen diesen beiden Ringgrößen hinsichtlich Art und Reaktivität der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung die größten Unterschiede innerhalb der homologen Reihe zu erwarten. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht auch das Verhalten der Cobaltacyclopropane und -pentane gegenüber π-Akzeptorliganden unter besonderer Berücksichtigung der hierauf Einfluß nehmenden Faktoren, nachdem andere vier- bis siebengliedrige Phosphametallacycloalkane insbesondere CO oder SO_2 unter Ringerweiterung glatt aufnehmen[16,21,23-25,28]. CO_2-Insertionen in Phosphametallacyclopropane gelingen nur in Ausnahmefällen[42].

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Struktur und Bindungsverhältnisse von Phosphidocobaltaten

1.1. Synthese der Ausgangsverbindungen

Geoffroy et al.[43] konnten zeigen, daß die Reaktion von $Co_2(CO)_8$ mit $HPPh_2$ uneinheitlich verläuft und zur Bildung phosphidoverbrückter dimerer bzw. oligomerer Spezies des Typs $[(OC)_3CoPPh_2]_n$ (1a) führt. Mit $HP(t\text{-}Bu)_2$ beobachtet man dagegen die erwartete CO-Substitution, wobei $[(OC)_3CoP(t\text{-}Bu)_2H]_2$ (1c) entsteht[44]. In analoger Weise erhielten wir bei der Umsetzung von $Co_2(CO)_8$ mit $HP(C_6H_{11})_2$ in Benzol den Komplex $[(OC)_3CoP(C_6H_{11})_2H]_2$ (1b).

$$Co_2(CO)_8 + 2\ HP(C_6H_{11})_2 \xrightarrow{-\ 2\ CO} \underset{1b}{[(OC)_3CoP(C_6H_{11})_2H]_2} \quad (1)$$

1.2. Reduktion von $[(OC)_3CoPPh_2]_n$ und $[(OC)_3CoPR_2H]_2$ (R = C_6H_{11}, t-Bu) mit Natriumgranulat

Frisch dargestelltes, in THF gelöstes, oligomeres 1a läßt sich mit überschüssigem Natriumgranulat unter Bruch der Hälfte aller Co-P-Bindungen leicht zu $[(OC)_3CoPPh_2]Na_2$ (3a) reduzieren. Im Gegensatz zu 3a erhält man bei der Reduktion von 1b,c mit Natriumgranulat in THF-Lösung nur die einwertigen Anionen 2b,c mit P-H-Bindung.

$$[(OC)_3CoPR_2]_n \xrightarrow[THF]{Na} n\ [(OC)_3CoPR_2]Na_2 \qquad (2)$$

$\underline{1}\underline{a}$ $\underline{3}\underline{a}$

$$[(OC)_3CoPR_2H]_2 \xrightarrow[THF]{Na} 2\ [(OC)_3CoPR_2H]Na \qquad (3)$$

$\underline{1}\underline{b},\underline{c}$ $\underline{2}\underline{b},\underline{c}$

R	Ph	C_6H_{11}	t-Bu
	$\underline{a}$	$\underline{b}$	$\underline{c}$

Nach der Aufarbeitung erhält man farbloses, in polaren Solvenzien unter teilweiser Zersetzung[45] lösliches $\underline{3}\underline{a}$ als extrem sauerstoffempfindliche, bei 20°C etwa einen Tag haltbare Verbindung. In THF zeigt $\underline{3}\underline{a}$ nur geringe Leitfähigkeit. $\underline{2}\underline{b},\underline{c}$ lassen sich gemäß Gl.(3) in der "P-H-Form" nicht isolieren. Vielmehr sprechen die Natrium/Cobalt-Verhältnisse von 2 : 1 und die C/H-Analysen der farblosen, extrem luftempfindlichen Salze für die Zusammensetzung $[(OC)_3CoPR_2]Na_2$ ($\underline{3}\underline{b},\underline{c}$). Dieser scheinbare Widerspruch ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Reduktion von $\underline{1}\underline{b},\underline{c}$, wie bei $\underline{1}\underline{a}$, tatsächlich zu "dianionischen" Salzen führt, die aber aufgrund ihrer extremen Basizität THF sofort unter Knüpfung von P-H-Bindungen deprotonieren. Offensichtlich ist der Entzug der Solvathülle beim Entfernen flüchtiger, möglicherweise auch aus der Zersetzung von THF resultierender Produkte mit einem in umgekehrter Richtung verlaufenden Austausch von Natriumionen gegen Protonen verbunden. Eine andere, naheliegende

Möglichkeit ist die nach Zerstörung des Solvatkäfigs erfolgende intermolekulare Protonenübertragung zwischen 2b bzw. 2c, welche zur Bildung von 3b,c und $HCo(CO)_3PR_2H$ (R = C_6H_{11}, t-Bu) führen sollte. Hierfür sprechen die relativ geringen Ausbeuten von 3b,c. Da die Aufarbeitung von 2b,c zu 3b,c mit dem Auftreten nicht vermeidbarer Zersetzungsprodukte verbunden ist, konnte $HCo(CO)_3PR_2H$ nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

1.3. Darstellung der Mischsalze $[(OC)_3CoPR_2]M_2$ (M = Li, Na; R = Ph, C_6H_{11}, t-Bu)

Versetzt man THF-Lösungen von 3a bzw. 2b,c mit der doppelt molaren Menge Butyllithium (2,5 M in n-Hexan), so werden unter H-Abstraktion die zweiwertigen Mischsalze 3a'-c' gebildet.

$$\left.\begin{matrix}[(OC)_3CoPR_2]M_2 \\ \text{3a} \\ [(OC)_3CoPR_2H]M \\ \text{2b,c}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{BuLi}} [(OC)_3CoPR_2]M_2 \quad \text{3a'-c'} \qquad (4)$$

M \ R	Ph	C_6H_{11}	t-Bu
Na	3a	2b	2c
Li, Na	3a'	3b'	3c'

Aufgrund des in Lösung unter Abspaltung von MPR_2 (M = Li, Na; R = Ph, C_6H_{11}, t-Bu) und Protolyse zu HPR_2 ($^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch nachgewiesen)[45] rasch voranschreitenden, vermutlich auch durch Reaktionen mit THF[46,47] überlagerten Zerfalls von 3a'-c' konnten die Mischsalze nicht isoliert werden. 3a und 3b',c' wurden mit Dimethylsulfat unter Gewinnung von 4a-c abgefangen (vgl. Kap. 2.).

1.4. Diskussion der IR- und ^{31}P-NMR-Spektren

1a geht bei Einwirkung von Natrium innerhalb von 20 Minuten in 3a über. Im IR-Spektrum der Reaktionslösung (5µ-Bereich) treten danach nur noch die drei gegenüber 1a[43] zu niedrigeren Frequenzen verschobenen CO-Banden von 3a auf (vgl. Tab. 1).

Sie liegen im gleichen Bereich wie die für das einwertige Salz $[(OC)_3CoPPh_3]Na$[48] gefundenen Absorptionen. Der formale Austausch von PPh_3 durch das andere π-Akzeptorqualität aufweisende PPh_2^-[45] in der Koordinationssphäre des Cobalts führt also zu keiner zunehmenden Co-CO-Rückbindung. Unter Berücksichtigung verstärkter Ionenpaar-Wechselwirkungen in Carbonylmetallaten mit höherer Ionenladung[49] ist es denkbar, daß die in 3a zu erwartende größere Elektronendichte am Cobalt durch Ausbildung einer, bei $[(OC)_4Fe]Na_2$[50] und $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe]Na$[51] nachgewiesenen Natrium-Übergangsmetall-Wechselwirkung kompensiert wird. Derartige Kontakte

findet man auch beim Übergang von $[(OC)_4Co]Na$[52] zu $[(OC)_4Co]Tl$[53], der im 5µ-Bereich mit einer kurzwelligen Verschiebung von $\nu(C\equiv O)$ um bis zu 50 cm^{-1} verbunden ist. Ein Hinweis auf Einbeziehung von Natrium in die weitere Koordinationssphäre von $[(OC)_3CoPPh_2]^{2-}$ [49,52,54,55] ist die auf Erniedrigung der C_{3v}-Symmetrie zurückzuführende Zahl der CO-Banden im Spektrum von 3a sowie die an fünffach koordinierte Carbonylmetall-Komplexe (vgl. 4a-c)[56] erinnernde Frequenzdifferenz zwischen den beiden längerwelligen CO-Absorptionen. Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 3a ist das ^{31}P-Signal infolge höherer Elektronendichte am Phosphor im Vergleich zu 1a etwa im gleichen Ausmaß hochfeldverschoben wie bei komplexierten Lithiumorganophosphiden[45] (vgl. Tab. 1). Nach ^{31}P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an 3a und 3a' in THF tritt keine Protonenkopplung auf.

Die IR-Spektren von 2b,c sind im 5µ-Bereich hinsichtlich Muster und Bandenlagen mit dem von 3a vergleichbar (vgl. Tab. 1). Gegenüber den Edukten 1b,c sind die durch ^1H-Wechselwirkung in Dubletts aufgespaltenen ^{31}P-Signale (^1H-gekoppelt gemessen) nur wenig zu hohem Feld verschoben.

Unmittelbar nach der Zugabe der doppelt molaren Menge BuLi zu THF-Lösungen von 2b,c ist in den IR-Spektren eine Verschiebung aller CO-Banden zu niedrigeren Wellenzahlen unter Verringerung der Frequenzdifferenz der beiden längerwelligen CO-Banden zu beobachten (vgl. Tab. 1 und Abb. 1). Nach 45 Minuten hat sich das ursprüngliche Spektrum zurückgebildet.

Tab. 1. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten und CO-Absorptionen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von 2b,c, 3a, 3a*-c*, 3a'-c', 4a-c und 5a,b.

	δ(ppm)	ν(C≡O)			
3a	-20,2[a]	1940 st[a]		1863 sst	1817 st
3a*	-24,0[b]	1900 st[b]		1815 br, sst	
3a'		1940 st[b]		1863 sst	1817 st
4a	44,8[c]	2040 m[d]		1984 sch	1969 sst
5a	5,0[c]	2049 st[d]		1984 sst	
2b	41,9[a]	1938 st[a]	1930 st	1851 sst	1802 st
3b*	-9,6[b]	1886 st[b]		1807 sst	1783 sch
3b'		1938 st[b]	1930 st	1851 sst	1802 st
4b	53,6[c]	2034 s[d]		1978 m	1959 sst
5b	28,9[c]	2041 st[d]		1975 sst	
2c	65,5[a]	1929 st[a]		1849 sst	1802 st
3c*	43,0[b]	1885 st[b]		1803 sst	1785 sst
3c'		1929 st[b]		1849 sst	1802 st
4c	77,7[c]	2031 m[d]		1978 m	1959 sst

[a] In THF, 30°C; [b] in THF/n-Hexan, 30°C; [c] in n-Hexan, -50°C; [d] in n-Hexan, 30°C.

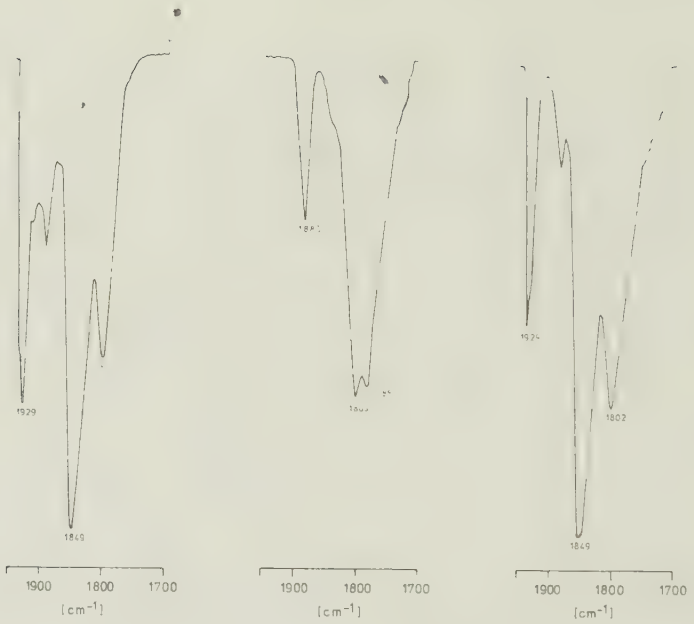


Abb. 1. IR-Spektrum von 2c (in THF) (links), Spektrum der Reaktionslösung von 2c + BuLi unmittelbar nach Zugabe von BuLi (Mitte) (3c*) [vgl. Gl.(5)] und "rückgebildetes" Spektrum (3c') jeweils zwischen 1700 und 1950 cm^{-1}

Untersucht man dieselben THF-Lösungen von 2b,c $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopisch, so führt der zweifach molare Zusatz von BuLi zu einer mit 3a vergleichbaren Hochfeldverschiebung der ^{31}P-Signale, deren Lage sich auch nach längerer Zeit nicht verändert. ^{31}P-^{1}H-Wechselwirkung wird in ^{1}H-gekoppelt gemessenen Spektren nicht festgestellt. Dies weist darauf hin,

daß Einwirkung von BuLi auf 2b,c Protonenabstraktion unter Bildung von 3b',c' bewirkt[45]. Die Veränderung des IR-Spektrums von 2b,c bei Zugabe von BuLi ist somit kein Indiz für die Lösung der P-H-Bindung, sondern läßt lediglich Gegenioneneffekte[49-55] bei der Bildung von 3b',c' zwischen den Cobaltationen und Natrium- bzw. Lithiumkationen erkennen. Ein- und zweiwertige Salze vom Typ 2b/3b' bzw. 2c/3c' können demnach mit Hilfe ihrer IR-Spektren im 5μ-Bereich nicht unterschieden werden.

Eine zu 2b,c analoge Beobachtung macht man auch im entsprechenden IR-Spektrum von 3a, das bei BuLi-Zugabe in das Mischsalz 3a' übergeht (vgl. Tab. 1). Die im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von 3a' festgestellte geringfügige Hochfeldverschiebung beruht ebenfalls auf Korrelationen zwischen Gegenionen[49-55].

Die zur Bildung von 3a'-c' führende Umsetzung von BuLi mit 3a, 2b,c löst somit zwei Effekte aus: Einerseits erfolgt durch den t-Butylrest H-Abstraktion aus 2b,c, andererseits tritt Lithium in Wechselwirkung mit der Koordinationssphäre der Anionen $[(OC)_3CoPR_2]^{2-}$ bzw. $[(OC)_3CoPR_2H]^{-}$. Hierbei werden intermediär die solvatisierten Spezies 3a*-c* [Gl.(5)] gebildet. Sie liegen entweder als Kontaktionenpaare ohne direkte Co-M-Wechselwirkung (M = Li, Na) oder als lösungsmittelgetrennte Ionenpaare vor[49,51], zwischen denen IR-spektroskopisch nicht unterschieden werden kann.

Kontaktionen-paare mit M-M'-Wechselwirkung	$\rightleftharpoons$	Kontaktionen-paare ohne M-M'-Wechselwirkung	oder	lösungsmittel-getrennte Ionenpaare	(5)
$\underline{3}\underline{a}, \underline{a}', \underline{b}', \underline{c}'$		$\underline{3}\underline{a}^*, \underline{b}^*, \underline{c}^*$			

M = Li, Na; M' = Co

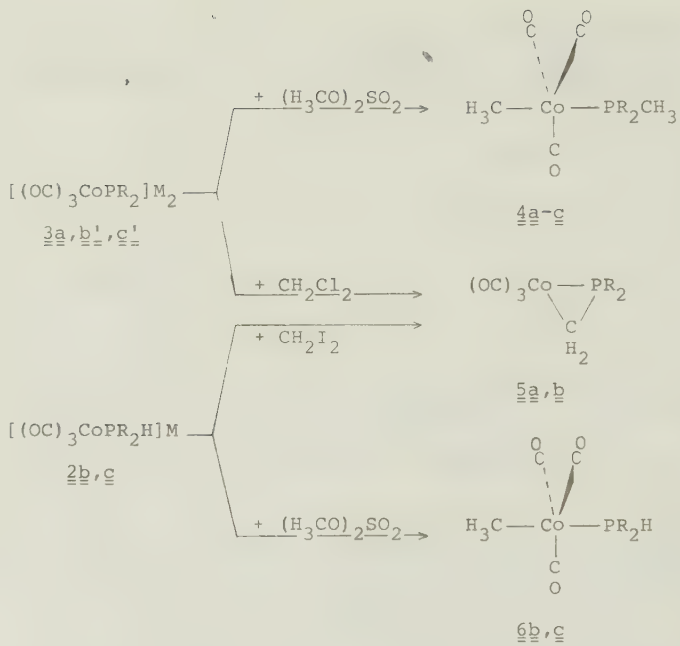
Die bei $\underline{3}\underline{a}^*$-$\underline{c}^*$ beobachtete Frequenzverschiebung (vgl. Tab. 1) ist unabhängig von einem Alkalimetall-PR_2-Kontakt[49,57]. Ursache hierfür ist, daß unter dem Einfluß der in THF bekanntlich stark und zunächst vollständig solvatisierten Li^+-Ionen[55] in $\underline{3}\underline{a}^*$-$\underline{c}^*$ direkte Wechselwirkungen zwischen Alkalimetallionen und Cobalt fehlen. Die gegenüber $\underline{3}\underline{a}$ sich nicht verändernde Hochfeldverschiebung des ^{31}P-Signals im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $\underline{3}\underline{a}'$ deutet auf einen Verbleib von Lithium in der weiteren Koordinationssphäre von Cobalt hin. $\underline{3}\underline{a}^*$-$\underline{c}^*$ gehen unter Ausbildung von Alkalimetall-Cobalt-Wechselwirkung und im Falle von $\underline{3}\underline{a}$ teilweisem Na^+/Li^+-Austausch in die Mischsalze $\underline{3}\underline{a}'$-$\underline{c}'$ über, wobei $[(OC)_3CoPR_2]^{2-}$ (R = Ph, C_6H_{11}, t-Bu) auch in die Solvathülle der Li^+-Ionen eingebaut wird. Den IR-Spektren von $\underline{3}\underline{a}'$-$\underline{c}'$ lassen sich im 5µ-Bereich zu $\underline{3}\underline{a}$ analoge Strukturverhältnisse entnehmen. Auf schwächerer Wechselwirkung mit den Alkalimetallionen beruht die bei $\underline{3}\underline{a}^*$-$\underline{c}^*$ festgestellte, mit einer Erhöhung der Symmetrie in Richtung C_{3v} verbundene, deutlich geringere Frequenzdifferenz zwischen den beiden längerwelligen CO-Absorptionen.

2. Kationische Alkylierung von $[(OC)_3CoPR_2]M_2$ und $[(CO)_3CoPR_2H]Na$ mit $(H_3CO)_2SO_2$ und CH_2Cl_2 bzw. CH_2I_2

Die Umsetzung von 3a, 3b',c' mit $(H_3CO)_2SO_2$ führt zur Bildung von 4a-c. Luftempfindliches 4a ist in der Literatur bislang nur ^{1}H-NMR-spektroskopisch charakterisiert[58]. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Dimethylverbindungen handelt es sich um thermolabile, in allen organischen Solvenzien lösliche, blaßgelbe Verbindungen. Die $^{31}P\{^1H\}$-NMR- und IR-Spektren im 5µ-Bereich erinnern an 1a-c und den bereits bekannten Verbindungstyp $H_3CCo(CO)_3L$ (L = tertiäres Phosphan)[48].

Einwirkung von CH_2Cl_2 auf 3a oder CH_2I_2 auf 2b liefert die Phosphacobaltacyclopropane 5a,b nur in geringen Ausbeuten. Sie wurden durch spektroskopischen Vergleich mit auf anderem Wege (vgl. Kap. 3.) beschriebenem 5a identifiziert.

Unter dem Einfluß des starken Alkylierungsmittels Dimethylsulfat gehen 2b,c in 6b,c über, wobei im Falle von 2b in einer Nebenreaktion auch 4b entsteht ($^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch nachgewiesen).



M \ R	Ph	C_6H_{11}	t-Bu
Na	a	b	c
Li, Na		b'	c'

2.1. Interpretation der ^{1}H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von $H_3CCo(CO)_3PR_2CH_3$ (R = Ph, C_6H_{11}, t-Bu)

Die in Übereinstimmung mit der Literatur[58,59] in den ^{1}H-NMR-Spektren von 4a,c (vgl. Abb. 2) jeweils gefundene geringe Kopplungskonstante zwischen Phosphor und den Pro-

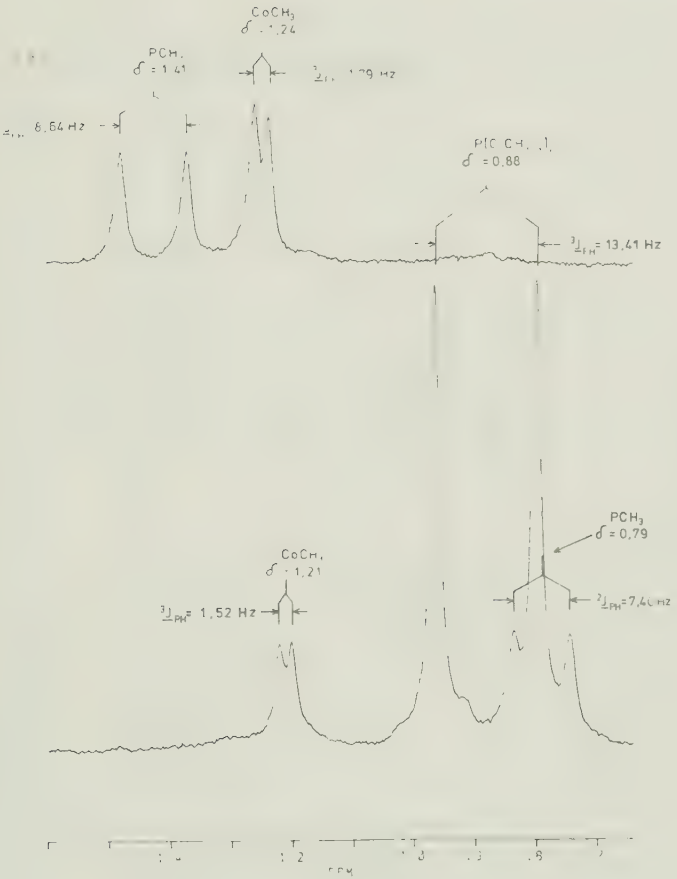


Abb. 2. ^{1}H(Methyl)-Resonanzen in den ^{1}H-NMR-Spektren von $\underline{4}\underline{a}$ (oben) und $\underline{4}\underline{c}$ (unten) (in Toluol-$\underline{d}_8$, -20°C)

Tab. 2. ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (in Toluol-$\underline{d}_8$, -20°C) von $\underline{4a}$-$\underline{c}$

	^{1}H-NMR			$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR		
	δ(ppm)	$\underline{J}$ (Hz)	Zuordnung	δ(ppm)	$\underline{J}$ (Hz)	Zuordnung
$\underline{4a}$	1,24 (d)	$^{3}\underline{J}_{PH}$ = 1.79	$CoCH_3$	-10,27 (d)	$^{2}\underline{J}_{PC}$ = 18,48	$CoCH_3$
	1.41 (d)	$^{2}\underline{J}_{PH}$ = 8,64	PCH_3	20,30 (d)[a]	$^{1}\underline{J}_{PC}$ = 31,03	PCH_3
	6,8-7,3 (m)		PPh_2	129-139 (m)		PPh_2
				203,03 (s)		$Co(CO)_3$
$\underline{4b}$			$CoCH_3$	-10,72 (d)	$^{2}\underline{J}_{PC}$ = 16,52	$CoCH_3$
	0,7-1,6 (m)		PCH_3	11,06 (d)	$^{1}\underline{J}_{PC}$ = 24,78	PCH_3
			$P(C_6H_{11})_2$	37,34 (d)[b]	$^{1}\underline{J}_{PC}$ = 24,58	$P[\underline{C}H(CH_2)_5]_2$
				26,2-28,3 (m)		$P[CH(\underline{C}H_2)_5]_2$
				202,97 (d)	$^{1}\underline{J}_{PC}$ = 18,53	$Co(CO)_3$
$\underline{4c}$	1,21 (d)	$^{3}\underline{J}_{PH}$ = 1,52	$CoCH_3$	-6,70 (d)	$^{2}\underline{J}_{PC}$ = 16,91	$CoCH_3$
	0.79 (d)	$^{2}\underline{J}_{PH}$ = 7,40	PCH_3	11,99 (d)	$^{1}\underline{J}_{PC}$ = 21,50	PCH_3
	0.88 (d)	$^{3}\underline{J}_{PH}$ = 13,41	$P[C(CH_3)_3]_2$	36,42 (d)[b]	$^{1}\underline{J}_{PC}$ = 16,70	$P[\underline{C}(CH_3)_3]_2$
				29,53 (d)	$^{2}\underline{J}_{PC}$ = 3,34	$P[C(\underline{C}H_3)_3]_2$
				204,60 (s)		$Co(CO)_3$

[a] Bei Unterdrückung der Lösungsmittelresonanzen im DEPT-Spektrum[60]; [b] Zuordnung aufgrund von Pulsexperimenten[60].

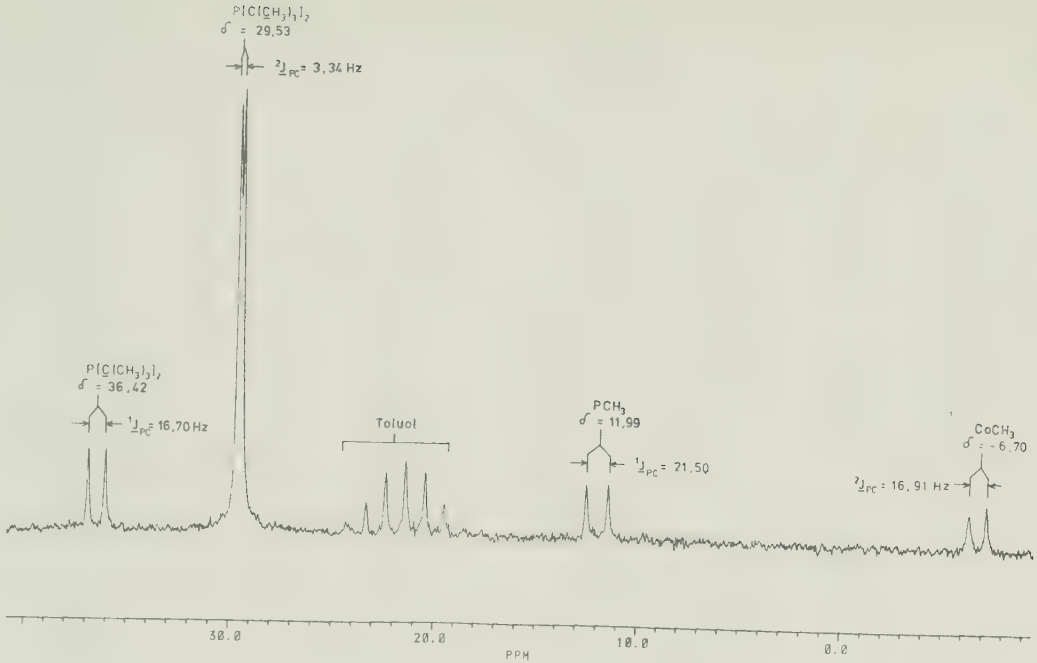


Abb. 3. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von 4c im Bereich zwischen δ = -10 und 40 ppm (in Toluol-d_8, -20°C)

tonen der cobaltbenachbarten Methylgruppe deutet auf eine axiale Stellung von Alkyl- und Phosphorligand in der trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre des Cobalts in 4a-c hin (vgl. Tab. 2). Diese Orientierung wird auch durch MO-Berechnungen für Komplexe der genannten Geometrie bestätigt[61]. Im Gegensatz zur $CoCH_3$-Einheit wird daher die PCH_3-Gruppe in den ^1H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von 4a-c durch Alkylreste am Phosphor unterschiedlich beeinflußt (vgl. Tab. 2). Unter der elektronenziehenden Wirkung der Phenylreste erscheinen die Signale der Methyl-H- und -C-Kerne von PPh_2CH_3 im ^1H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 4a gegenüber 4b,c bedeutend tieffeldverschoben. Dagegen sind die $CoCH_3$-Gruppen etwa gleich stark abgeschirmt. Die Zuordnung der Signale in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von 4b,c (vgl. Abb. 3) erfolgte mit Hilfe von Pulsexperimenten[60].

3. Vergleichende Gegenüberstellung von drei- und fünfgliedrigen Phosphacobaltacycloalkanen

3.1. Synthese der Ausgangsmaterialien

Für die Gewinnung der drei- und fünfgliedrigen Phosphacobaltacycloalkane 5a bzw. 11a,b [vgl. Gl.(10)] sind die bifunktionellen Liganden $R_2P(CH_2)_nCl$ (n = 1, 3) erforderlich. Die Synthese der Stammverbindung Ph_2PCH_2Cl (7a) stößt bekanntlich auf Schwierigkeiten[62]. H-Abstraktion an hoch-

gereinigtem $HPPh_2$ mit Natrium in THF und Einwirkung von entstandenem $NaPPh_2$ auf CH_2Cl_2 erlauben jedoch die Isolierung von 7a in Form einer gelben, viskosen Flüssigkeit, die noch gelöstes Natriumchlorid enthält und selbst unterhalb von -10°C nur wenige Stunden haltbar ist.

$$HPPh_2 \xrightarrow[-1/2\ H_2]{+\ Na} NaPPh_2 \xrightarrow[-\ NaCl]{+\ CH_2Cl_2} \underset{7a}{Ph_2PCH_2Cl} \qquad (8)$$

Sofortige Umsetzung mit $Co_2(CO)_8$ führt unter CO-Substitution zu stabilem, braunem, in polaren organischen Solvenzien löslichem $[(OC)_3CoPPh_2CH_2Cl]_2$ (9a). Auf entsprechendem Wege erhält man auch die homologen Komplexe $[(OC)_3CoPR_2(CH_2)_3Cl]_2$ (10a,b)[63] mit vergleichbaren Eigenschaften.

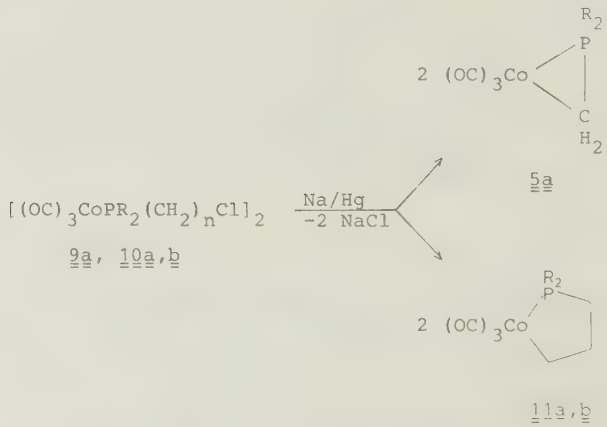
$$Co_2(CO)_8 + 2\ \underset{7a,\ 8a,b}{R_2P(CH_2)_nCl} \xrightarrow{-\ 2\ CO} \underset{9a,\ 10a,b}{[(OC)_3CoPR_2(CH_2)_nCl]_2} \qquad (9)$$

n \ R	Ph	C_6H_{11}
1	7a	
3	8a	8b

n \ R	Ph	C_6H_{11}
1	9a	
3	10a	10b

3.2. Modifizierte reduktive Cycloeliminierung an $[(OC)_3CoPR_2(CH_2)_nCl]_2$ (n = 1, R = Ph; n = 3, R = Ph, C_6H_{11})

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf THF-Lösungen von 9a, 10a,b lassen sich diese in die thermolabilen, gelben, in allen organischen Solvenzien löslichen Verbindungen 5a, 11a,b überführen. Die Synthese von 11a wird auch an anderer Stelle beschrieben[63]. 5a sublimiert bei -5°C/10^{-6} Torr.



(10)

n \ R	Ph	C_6H_{11}
1	9a	
3	10a	10b

R	Ph	C_6H_{11}
	a	b

3.3. Kristallstrukturbestimmungen von $(OC)_3\overline{CoPPh_2CH_2}$ und $(OC)_3\overline{CoP(C_6H_{11})_2(CH_2)_3}$

Aus der Röntgenstrukturanalyse von 5a läßt sich in Übereinstimmung mit anderen Phosphametallacyclopropanen[27,28,34-36] ein sehr kurzer P-C(4)-Abstand entnehmen (vgl. Abb. 4). Unter Berücksichtigung der durch Koordination üblicherweise verursachten Aufweitung des Bindungsabstandes legt der für P-C(4) gefundene Wert von 1,725 Å (vgl. Tab. 3) die näherungsweise Betrachtung als P=C-Doppelbindung nahe. Die Geometrie des dreigliedrigen metallacyclischen Rings in 5a läßt sich am besten unter Voraussetzung einer π-olefinartigen Bindung zwischen Co und P=C(4)[28] beschreiben. Dagegen zeigt die Molekülstruktur von 11b die üblichen Merkmale eines Metallacyclopentansystems mit P-C(6)-Einfachbindung (vgl. Abb. 5 und Tab. 3). Der zwischen 5a und 11b festgestellte Übergang von tetraedrischer zu trigonal-bipyramidaler Koordination der Liganden bestätigt die einzähnige Bindung von P=C(4) in 5a. In diesem Zusammenhang sei auf die Winkel C(1)-Co-C(4) (5a, 149°) und C(3)-Co-C(4) (11b, 178°) hingewiesen (vgl. Tab. 4). Die Verzerrung der trigonalen Bipyramide in 11b wird durch die Verschiebung der Atome C(1), C(2) und P in Richtung C(4) verursacht. Bei Kennzeichnung des Mittelpunkts der P=C(4)-Bindung als C(x) ergeben sich im Molekül von 5a für C(1)-Co-C(x) (125°), C(2)-Co-C(x) (106°) und C(3)-Co-C(x) (106°) etwas vom Tetraederwinkel abweichende Werte. Die P=C(4)-Doppelbindung in 5a liegt ungefähr in der Ausgleichs-

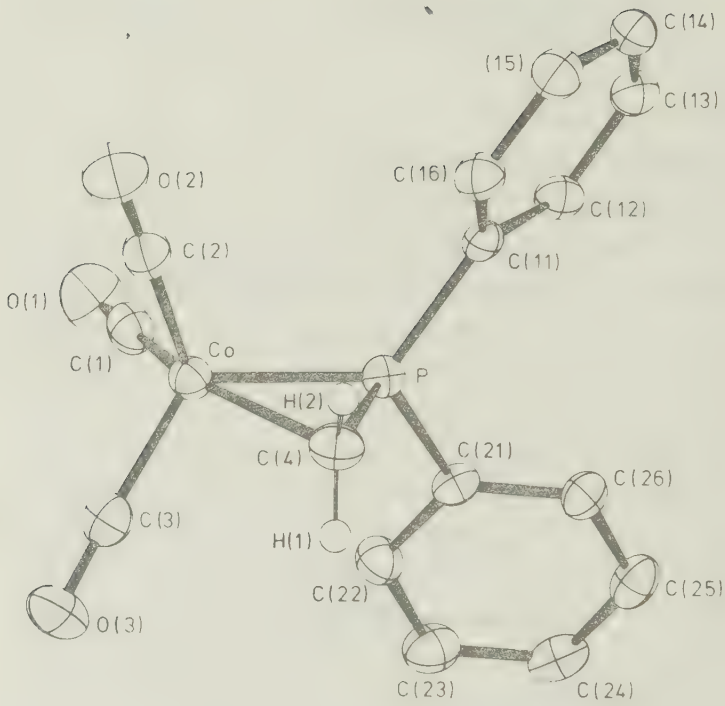


Abb. 4. ORTEP-Darstellung von 5a

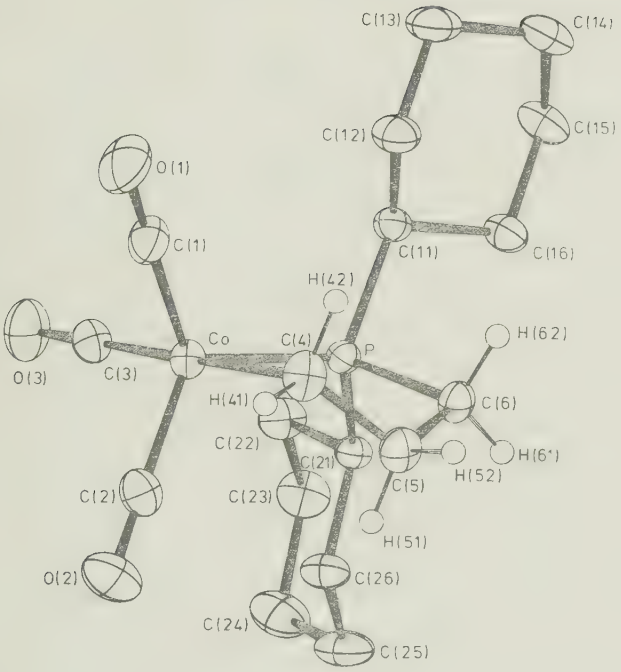


Abb. 5. ORTEP-Darstellung von 11b

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) in 5a und 11b

	5a	11b
Co-P	2.134(1)	2.220(1)
Co-C(1)	1.765(5)	1.756(3)
Co-C(2)	1.788(4)	1.781(3)
Co-C(3)	1.771(4)	1.762(2)
Co-C(4)	2.073(5)	2.085(2)
P-C(4)	1.725(5)	
P-C(6)		1.842(2)
P-C(11)	1.807(4)	1.856(3)
P-C(21)	1.806(4)	1.839(2)
C(1)-O(1)	1.143(6)	1.148(3)
C(2)-O(2)	1.141(5)	1.145(4)
C(3)-O(3)	1.141(5)	1.149(3)
C(4)-C(5)		1.510(4)
C(5)-C(6)		1.521(4)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungswinkel (°) in 5a und 11b

	5a	11b
P-Co-C(1)	102.(1)	119.6(1)
P-Co-C(2)	111.5(1)	115.3(1)
P-Co-C(3)	121.2(2)	96.5(1)
P-Co-C(4)	48.4(1)	82.4(1)
C(1)-Co-C(2)	102.2(2)	121.1(1)
C(1)-Co-C(3)	102.0(2)	95.9(1)
C(1)-Co-C(4)	149.2(2)	83.4(1)
C(2)-Co-C(3)	114.3(2)	97.4(1)
C(2)-Co-C(4)	98.6(2)	84.5(1)
C(3)-Co-C(4)	89.7(2)	178.1(1)
Co-P-C(4)	64.0(2)	
Co-P-C(6)		104.9(1)
Co-P-C(11)	124.1(1)	119.0(1)
Co-P-C(21)	122.2(1)	118.9(1)
C(4)-P-C(11)	114.0(2)	
C(4)-P-C(21)	113.6(2)	
C(6)-P-C(11)		105.4(1)
C(6)-P-C(21)		104.0(1)
C(11)-P-C(21)	109.6(2)	103.0(1)
Co-C(4)-P	67.7(2)	
Co-C(4)-C(5)		110.7(1)
C(4)-C(5)-C(6)		109.0(2)
P-C(6)-C(5)		107.2(2)

ebene von Co, P, O(1), C(1) und C(4). Die Co-P-Bindungslänge in 11b stimmt gut mit den in tertiären Phosphankomplexen vorliegenden[64] überein. Dagegen ist der Co-P-Abstand in 5a erheblich verkürzt. Die Co-CH_2-Bindungen sind mit Längen um 2,075 Å verglichen mit denen in ähnlichen Co(III)-Verbindungen verlängert[64,65]. Entsprechend dem Torsionswinkel C(4)-Co-P-C(6) von 12,2° liegt im Molekül von 11b eine leicht verdrillte Envelope-Konformation des Metallacyclopentanrings vor.

3.4. Diskussion der Massen-, IR- und NMR-Spektren

Die elektronenstoßinduzierten Massenspektren erlauben einen Einblick in den Aufbau der Heterocyclen 5a und 11a,b (vgl. Tab. 5). In Übereinstimmung mit anderen Metallacyclen[1] werden jeweils ausgehend vom Molekülpeak schrittweise alle drei CO-Liganden eliminiert. Die weitere Fragmentierung verläuft in spezifischer Abhängigkeit von der Ringgröße[28]. Während bei den fünfgliedrigen Ringen 11a,b eine sukzessive Abspaltung von CH_2-Fragmenten bis zur Bildung der um bis zu sechs H-Atome ärmeren Bruchstücke $CoPR_2^+$ auftritt, beobachtet man bei 5a eine Umkehrung der Reihenfolge. Die Methylengruppe wird erst eliminiert nach Abspaltung eines Phenylrestes.

Im IR-Spektrum von 5a (in n-Hexan) beobachtet man im 5µ-Bereich zwei scharfe Absorptionen terminaler CO-Valenz-

schwingungen (vgl. Abb. 6 und Tab. 6), die bei Annahme von C_{3v}-Symmetrie den irreduziblen Darstellungen A_1 und E entsprechen. In Lösung kann man also davon ausgehen, daß eine Rotation der Phosphinomethanideinheit um eine durch Metall und P-C-Bindungszentrum verlaufende Achse stattfindet, die bis zu -70°C nicht eingefroren ist. Eine derartige, bereits für Phosphamolybdacyclopropan NMR-spektroskopisch nachgewiesene Rotation[28] erinnert an "side on" gebundene Olefine[66-68]. Die Beschreibung der Ph_2PCH_2-Einheit als Heteroolefin wird hierdurch abermals bestätigt.

Betrachtet man das Koordinationspolyeder des Cobalts in den Heterocyclen 11a,b, so kann von einer, auch röntgenographisch bestätigten, annähernden C_s-Symmetrie ausgegangen werden, die sich auch in den IR-Spektren (n-Hexan) (vgl. Abb. 6 und Tab. 6) bestätigen läßt. Die längerwellige CO-Absorption ist in beiden Fällen aufgespalten (Übergang von C_{3v}- nach C_s-Symmetrie), so daß man zwischen 2050 und 1960 cm^{-1} insgesamt drei CO-Banden findet (2A' + A").

Während man in den ^{1}H-NMR-Spektren der Metallacyclen 11a,b sowie 12a,b, 13b und 14a (vgl. Kap. 4.) nur unaufgelöste Multipletts erkennt[1], ist das Spektrum von 5a durch ein für ylidische Protonen zu erwartendes Signal[27,28,69-71] bei δ = 1,19 ppm (in Toluol-d_8) charakterisiert. Analoge, mit anderen Metallacyclopropanen[27,28,71,72] vergleichbare Verhältnisse kennzeichnen auch das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 5a (vgl. Tab. 7). Kürzlich wurde gefunden, daß die Lage des ^{31}P-Signals in P-haltigen Heterocyclen von der Ringgröße

Tab. 5. Elektronenstoßinduzierte Massenspektren von 5a und 11a,b (Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200°C; m/e, Intensitäten in Klammern, bez. auf den Peak mit I = 100 %).

Fragment	5a	11a	11b
M^+	342 (3)	370 (2)	382 (5)
$[M - CO]^+$	314 (25)	342 (19)	354 (37)
$[M - 2\ CO]^+$	286 (29)	314 (17)	326 (67)
$[M - 2\ CO - CH_2]^+$		300 (19)	
$[M - 3\ CO]^+$	258 (100)	286 (39)	298 (65)
$[M - 3\ CO - 2\ H]^+$			296 (70)
$[M - 3\ CO - 4\ H]^+$			294 (33)
$[M - 3\ CO - CH_2]^+$		272 (35)	284 (9)
$[M - 3\ CO - 2\ CH_2]^+$		258 (12)	
$[M - 3\ CO - 2\ CH_2 - 2\ H]^+$			268 (30)
$[M - 3\ CO - 2\ CH_2 - 4\ H]^+$			266 (33)
$CoPR_2^+$		244 (71)	
$[CoPR_2 - 2\ H]^+$			254 (100)
$[CoPR_2 - 4\ H]^+$			252 (100)
$[CoPR_2 - 6\ H]^+$			250 (72)
$[PR_2 - 2\ H]^+$	183 (26)	183 (100)	
$[CoPRCH_2 - H]^+$	180 (48)		
$[CoPR - H]^+$	166 (20)		

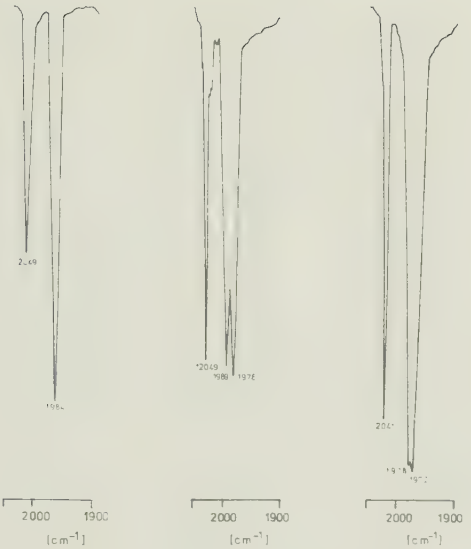


Abb. 6. CO-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von 5a (links), 11a (Mitte) und 11b (rechts) (in n-Hexan).

und damit auch vom Torsionswinkel C-M-P-C abhängig ist[21,72-74]. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse bestätigen die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren den fünfgliedrigen Aufbau der Cobaltacyclen 11a,b (vgl. Tab. 7).

Wegen ihrer hochfeldverschobenen Position erinnern die im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von 5a (vgl. Tab. 8) beobachteten Signale an bereits bekannte Phosphametallacyclopropane mit heteroolefinischem Bindungssystem[27]. Die durch ^{31}P-Kopplung in Dubletts aufgespaltenen ^{13}C-Resonanzen des Methylen-

Tab. 6. CO-Absorptionen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von 5a, 11a,b, 12a,b, 13b und 14a.

	ν(C≡O)	ν(C≡O)	ν(C≡O)	ν(C=O)
5a[a]	2049 st	1984 sst		
11a[a]	2049 st	1989 sst	1976 sst	
[b]	2042 st	1981 sch	1967 sst	
11b[a]	2041 st	1978 sst	1972 sst	
[b]	2035 st	1967 sch	1960 sst	
12a[b]	2057 st	2000 st	1970 sst	1653 m
12b[b]	2050 st	1992 st	1969 sst	1650 m
13b[c]	1958 st	1895 sst		
14a[c]	1976 st	1913 sst		1621 m

[a] In n-Hexan; [b] in THF; [c] in KBr.

C-Atoms sowie der P-benachbarten Phenyl-C-Kerne erscheinen verglichen mit den ^{13}C-Signalen größerer Metallacyclen hochfeldverschoben[21,29] (vgl. Abb. 7 und 8). Die ^{13}C-Resonanzen der zwischen δ = 24 und δ = 38 absorbierenden C-Atome im cyclischen Gerüst von 11a,b wurden teilweise in DEPT-Spektren[60] bei Unterdrückung der Lösungsmittelresonanzen bestimmt. In Übereinstimmung mit neueren Untersuchungen[29] entsprechen die durch ^{31}P-Wechselwirkung hervorgerufenen Dubletts bei höchstem und tiefstem Feld in diesem Bereich den cobalt- und

Tab. 7. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 5a, 9a, 10a,b, 11a,b, 12a,b, 13b und 14a.

	δ(ppm)		δ(ppm)	Zuordnung	J (Hz)		δ(ppm)		
9a[a]	67,5	10a[a]	59,7			10b[a]	70,3		
5a[b]	5,0	11a[b]	76,9			11b[b]	92,0		
		12a[c]	21,3			12b[c]	36,6		
							65,2 (d)	$^{2}J_{PP}$ = 21,4	
						13b[c]			
							61,5 (d)		
			19,2 (d)	$CoPR_2CH_2$	$^{2}J_{PP}$ = 34,3				
		14a[d]							
			50,8 (d)	$CoPPh_3$					

[a] In THF, 30°C; [b] in n-Hexan, -50°C; [c] in THF, -50°C; [d] in Toluol, -70°C.

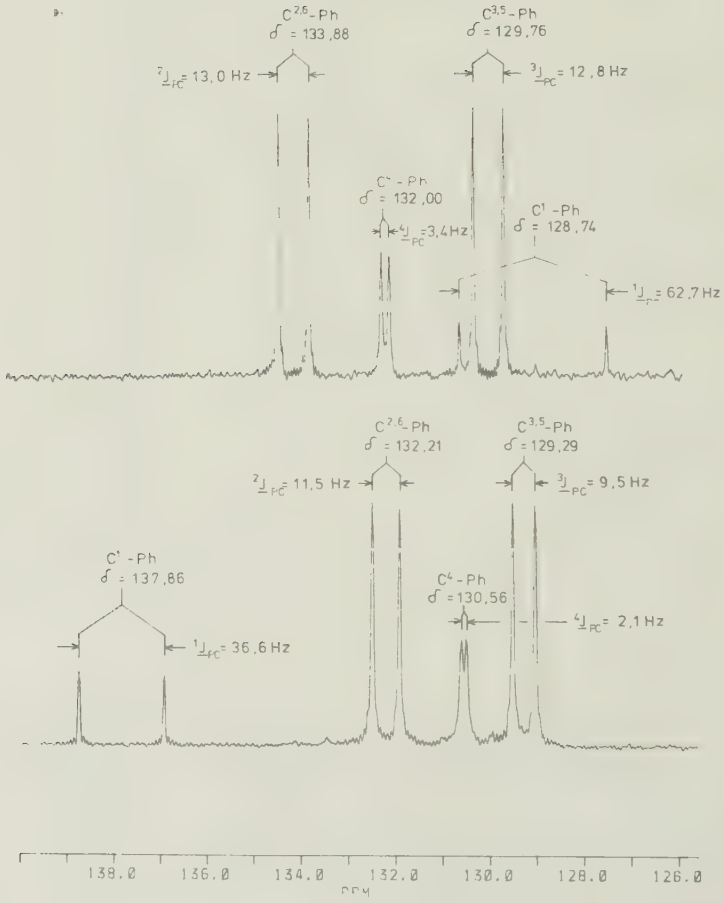


Abb. 7. Vergleichende Gegenüberstellung der Resonanzen der Phenyl-C-Atome in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von 5a (oben) (in THF-d_8, -20°C) und 11a (unten) (in THF-d_8, -33°C)

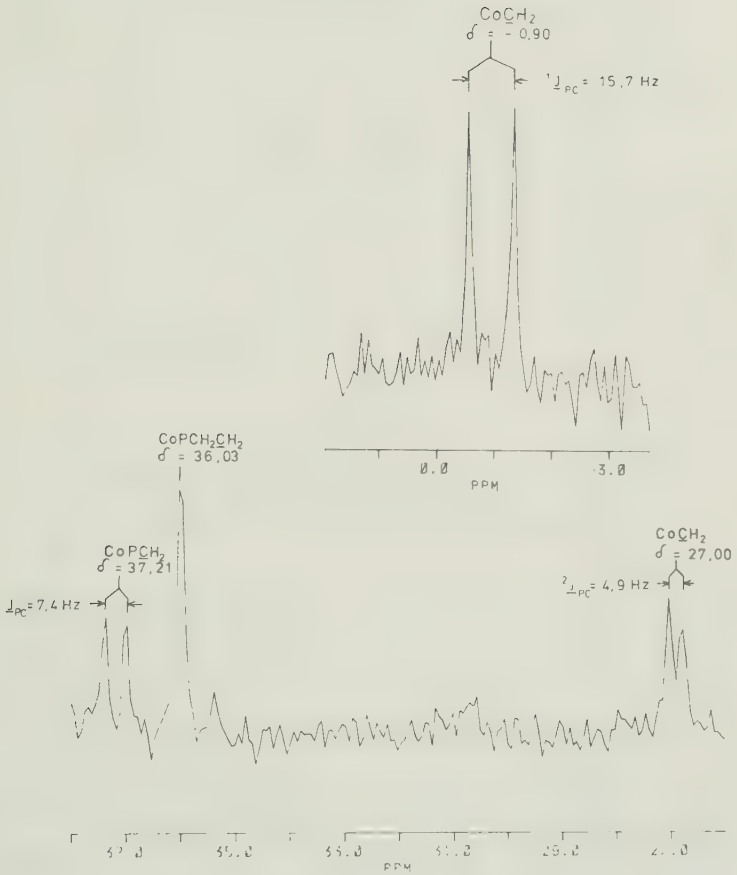


Abb. 8. Vergleichende Gegenüberstellung der Resonanzen der Ring C-Atome im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 5a (oben) (in THF-d_8, -20°C) bzw. im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-DEPT-Spektrum von 11a (unten) (Pulswinkel 45°, in THF-d_8, -33°C)

Tab. 8. ^{13}C-Resonanzen in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von 5a, 11a,b und 12a,b.

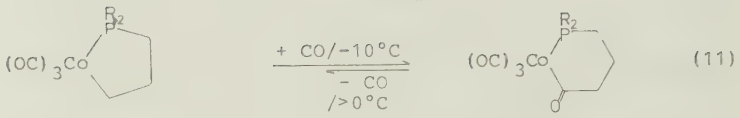
	δ (ppm), J (Hz)						
	δ(Co$\underline{C}H_2$)	δ(Co$\underline{C}$(O)CH_2)	δ(CoC(O)$\underline{C}H_2$)	δ(CoP$\underline{C}H_2$)	δ(CoPCH$_2\underline{C}H_2$)	δ(P$\underline{C}$)[a]	δ(Co$\underline{C}$O)
5a[b,c]	-0,90 (d)					128,74 (d)	207,41
	$^1J_{PC}$ = 15,7					$^1J_{PC}$ = 62,7	
11a[b,d]	27,00 (d)[e]			37,21 (d)	36,03	137,86 (d)	207,16 (d)
	$^2J_{PC}$ = 4,9			$^1J_{PC}$ = 7,4		$^1J_{PC}$ = 36,6	$^2J_{PC}$ = 7,1
11b[d]	24,86 (d)[e]			37,44 (d)	27-29 (m)[f]	35,80 (d)[g]	208,84
	$^2J_{PC}$ = 24,2			$^1J_{PC}$ = 17,1		$^1J_{PC}$ = 19,3	
12a[b,h]		203,80	56,81 (d)	27,86 (d)[e]	22,61 (d)[e]	136,18(d)	225,27 (d)
			$^3J_{PC}$ = 12,7	$^1J_{PC}$ = 27,4	$^2J_{PC}$ = 3,8	$^1J_{PC}$ = 42,3	$^2J_{PC}$ = 24,8
12b[h]		205,58 (d)	52,63 (d)	13,82 (d)	23,30 (d)[e]	35,91 (d)[g]	220,95 (d)
		$^2J_{PC}$ = 3,0	$^3J_{PC}$ = 12,2	$^1J_{PC}$ = 22,0	$^2J_{PC}$ = 5,0	$^1J_{PC}$ = 24,0	$^2J_{PC}$ = 19,6

[a] P-benachbarte Phenyl- bzw. Cyclohexyl-C-Atome; [b] Zuordnung von Phenyl-C-Atomen siehe auch experimenteller Teil; [c] in THF-$\underline{d}_8$, -21°C; [d] in THF-$\underline{d}_8$, -33°C; [e] Zuordnung im DEPT-Spektrum[60], Pulswinkel 45°; [f] Multiplett durch Überlagerung von Cyclohexyl-C-Resonanzen; [g] Zuordnung durch Pulsexperimente[60]; [h] in THF-$\underline{d}_8$, -45°C.

phosphorbenachbarten Kohlenstoffatomen. Pulsexperimente[60] erlauben auch eine Zuordnung der in den Cyclohexylresten phosphorbenachbarten C-Atome, die im Spektrum von 11b ebenfalls ein Dublett erzeugen. Das Signal des im Spektrum von 11a als Singulett zwischen den beiden äußeren Dubletts erscheinenden mittleren Ring-C-Atoms wird bei 11b durch das Multiplett der Cyclohexyl-C-Atome überlagert. Gestützt wird die Interpretation durch die bekannten $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von cyclischen Phosphanen, Phosphoniumkationen[75] und η^1-Alkylkomplexen[76-78].

4. Verhalten von $(OC)_3\overline{CoPPh_2CH_2}$ und $(OC)_3\overline{CoPR_2(CH_2)_3}$ (R = Ph, C_6H_{11}) gegenüber π-Akzeptorliganden

Die unterschiedliche Art der M-C-Funktion in den drei- und fünfgliedrigen Heterocyclen 5a und 11a,b ergibt sich aus ihrem Verhalten gegenüber π-Akzeptorliganden. Während 5a bei Einwirkung von Kohlenmonoxid zwischen -10°C und 20°C keine Veränderung zeigt und sich damit wie andere schon bekannte Phosphametallacyclopropane verhält[27,28,32], nehmen n-Hexan-Lösungen der Cyclopentane 11a,b bereits bei -10°C CO auf und reagieren zu den gelben Phosphacobaltacyclohexanonen 12a,b. 12b ist in n-Hexan noch merklich, 12a nur in polaren organischen Solvenzien löslich.



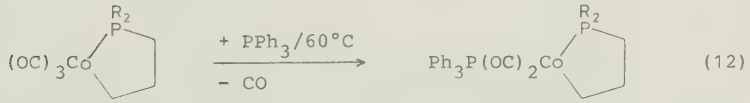
(11)

11a,b 12a,b

R	Ph	C_6H_{11}
	a	b

Vom Reaktionsablauf her dürfte es sich, wie anhand einschlägiger Beispiele bereits belegt[10,79-81], um einen der Alkylwanderung analogen Mechanismus handeln, bei dem eine koordinativ ungesättigte Zwischenstufe auftritt. Die leichte Spaltbarkeit der Co-C-Bindung[58,82-84] ergibt sich vor allem aus einem Vergleich mit "CO-Insertionen" an Phosphamangana-cycloalkanen[16,21,23], die erst unter wesentlich schärferen Bedingungen eintreten. In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden wurden für die Alkylwanderung an trigonal-bipyramidalen Cobaltkomplexen nach der Hückel-Methode niedrigere Aktivierungsbarrieren berechnet als sie vergleichsweise für oktaedrisch koordinierte Alkylmangan-Derivate gefunden wurden[85]. Aus zahlreichen Untersuchungen geht hervor, daß die "CO-Insertion" durch Lösungsmittel[10,80,85], Art und Stabilität der M-C-Bindung[80,85,86] und durch sterische oder elektronische Faktoren von Liganden[80,85,87] beeinflußt wird. Der Ligandeneffekt macht

sich auch bei den hier durchgeführten Versuchen bemerkbar. Läßt man an Stelle von CO das sterisch anspruchsvollere PPh_3 auf 11b einwirken, so wird die Reaktion, unterstützt durch die in 11b vorhandenen großvolumigen Cyclohexylsubstituenten, in bezug auf "CO-Insertion" gehemmt. Erst bei 60°C erfolgt unter Ringerhalt CO-Austausch und Bildung von gelbem, nur in polaren organischen Solvenzien löslichem 13b.



(12)

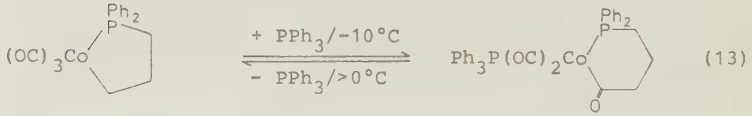
11b 13b

R = C_6H_{11}

Wie an einem Carbonylcyclopentadienyleisen-Komplex gezeigt wurde[88], können solche Substitutionen zweistufig über primäre CO-Insertion und anschließende Decarbonylierung verlaufen. Es ist deshalb nicht auszuschließen, daß dieser Mechanismus auch der Umsetzung von 11b mit PPh_3 zu 13b zugrunde liegt.

Erfolgreich verläuft dagegen die Spaltung der Co-C-Bindung bei der Reaktion der sterisch weniger anspruchsvollen Ver-

bindung 11a mit PPh_3, die bereits bei -10°C eintritt und zur Bildung von ebenfalls nur in polaren organischen Solvenzien löslichem 14a führt.



11a 14a (13)

Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man von der Annahme ausgeht, daß der Tolmanwinkel[89,90] des PPh_2CH_2-Fragments sicherlich kleiner ist, als der des $P(C_6H_{11})_2CH_2$-Restes, wie sich auch aus einem Vergleich zwischen den entsprechenden bekannten Winkeln von PPh_3 und $P(C_6H_{11})_3$[89] ergibt.

Die in Gl.(11) und (13) beschriebenen Umsetzungen sind (begrenzt) reversibel. Während 14a in THF bereits bei 0°C vollständig zu 11a decarbonyliert, beobachtet man im Falle von 12a,b selbst bei 30°C nur einen teilweisen Zerfall in 11a,b und CO, der sich bei Temperaturerhöhung zwar steigern läßt, jedoch dann von der Zersetzung von thermolabilem 11a,b begleitet wird.

4.1. Spektroskopische Charakterisierung von $(OC)_3CoPR_2(CH_2)_3C{=}O$ (R = Ph, C_6H_{11}), $Ph_3P(OC)_2CoPPh_2(CH_2)_3C{=}O$ und $Ph_3P(OC)_2CoP(C_6H_{11})_2(CH_2)_3$

Wegen der leichten Abspaltung von CO aus 12a,b und 14a und der geringen Flüchtigkeit von 13b lassen sich deren Molekülpeaks nur in Felddesorptions-Massenspektren nachweisen. In den entsprechenden Spektren von 12a,b beobachtet man daneben auch den $[M - CO]^+$-Peak, der im Falle von 12b höhere Intensität aufweist als der Molekülpeak. Bei 14a tauchen im Felddesorptions-Massenspektrum sogar drei Maxima auf, nämlich der Molekülpeak und je ein solcher der um PPh_3 und CO verminderten Masse.

In den IR-Spektren der cyclischen Acylkomplexe 12a,b (vgl. Abb. 9 und Tab. 6) hat sich die Frequenzdifferenz der beiden längerwelligen CO-Absorptionen im 5µ-Bereich im Vergleich zu 11a,b um mehr als 50 Prozent vergrößert. Infolge des elektronenziehenden Einflusses der Acylgruppe sind insgesamt alle CO-Banden im Vergleich zu 11a,b nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die Absorptionen für die Keto->C=O-Valenzschwingungen erscheinen um 1650 cm^{-1} und liegen damit deutlich höher als in vergleichbaren Manganverbindungen[16,21-23]. Für 14a und 13b findet man in den IR-Spektren erwartungsgemäß zwei langwellig verschobene CO-Absorptionen im 5µ-Bereich (vgl. Tab. 6). Die Acylbande in 14a erscheint bei 1621 cm^{-1} (in KBr).

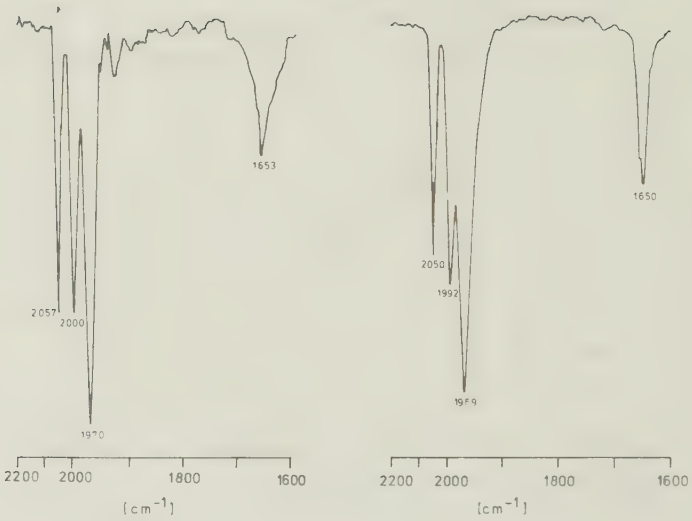


Abb. 9. IR-Spektren von 12a (links) und 12b (rechts) im Bereich von 2200 bis 1600 cm^{-1} (in THF)

Das in den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 12a,b und 14a (vgl. Tab. 7) jeweils auftretende Signal des innercyclischen P-Atoms, das bei 14a durch P-P-Wechselwirkung in ein Dublett aufgespalten ist, erscheint erwartungsgemäß[21,72-74] gegenüber 11a,b und 13b hochfeldverschoben. Während bei 14a das bei tieferem Feld auftretende Dublett dem PPh_3-Liganden entspricht, ist im Spektrum von 13b keine Unterscheidung mehr zwischen den unterschiedlichen Phosphoratomen

möglich. Ausgehend von der bei tertiären Phosphanen und deren Metallkomplexen bekannten Abhängigkeit der ^{31}P-Absorptionen von der Größe ihrer C-P-C-Bindungswinkel[74], weisen die zu tieferem Feld verschobenen Signale in den Spektren von 10b, 11b (vgl. Kap. 3.4. und Tab. 7) und 12b darauf hin, daß im $(C_6H_{11})_2PCH_2$-Fragment ein größerer Winkel vorliegt als in vergleichbaren Bausteinen der phenylsubstituierten Analoga 10a, 11a und 12a[89,90].

Die Lage der Acyl-C-Resonanzen in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von 12a,b entspricht der organischer Ketone[91]. Während die Absorptionen der darauffolgenden C-Kerne tieffeldverschoben sind, erscheinen erwartungsgemäß[21,58] diejenigen der verbleibenden beiden Ring-C-Atome, die sich aus DEPT-Spektren ergeben, im Vergleich zu 11a,b bei höherem Feld (vgl. Abb. 10 und 11 und Tab. 8). Ihre Zuordnung ergibt sich aus den Kopplungskonstanten, deren Beträge beim Übergang von 11a nach 12a bzw. 11b nach 12b zunehmen. In der bei 12a,b festgestellten Verschiebung der Resonanzen terminaler Carbonyl-C-Atome zu tiefem Feld, die mit den IR-spektroskopisch nachgewiesenen höheren CO-Absorptionsfrequenzen dieser Verbindungen korreliert, zeigt sich in Analogie zu den Verhältnissen bei Olefinkomplexen[92] die elektronenziehende Wirkung der Acyl-CO-Gruppen.

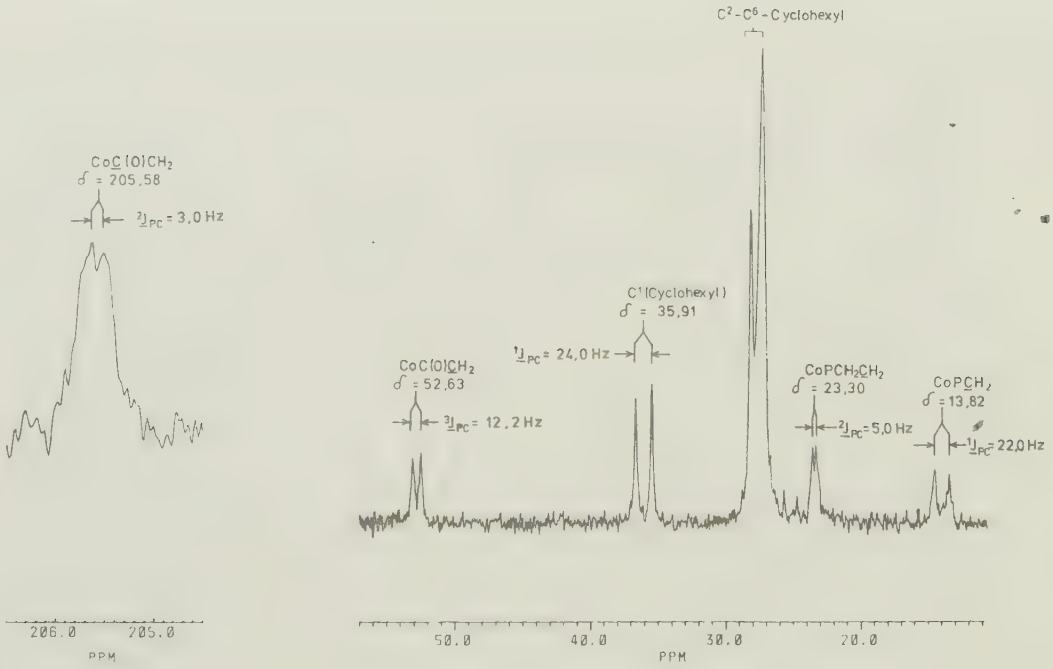


Abb. 10. Resonanzen der Ring- und Cyclohexyl-C-Atome im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum (links) bzw. im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-DEPT-Spektrum (rechts, Pulswinkel 45°) (in THF-$\underline{d}_8$, -45°C) von **12b**

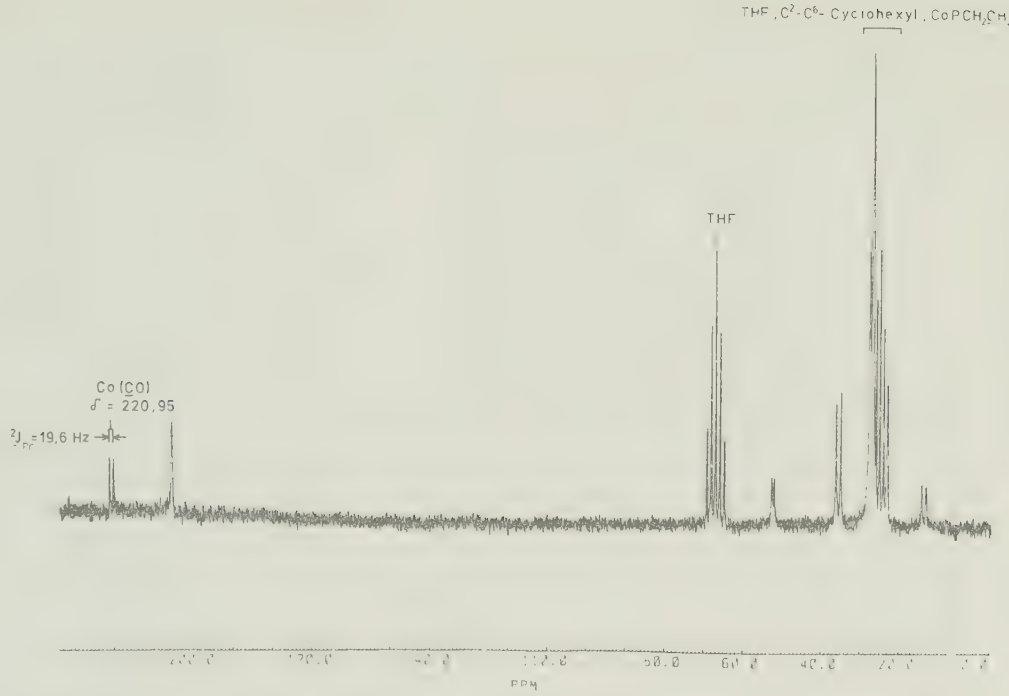


Abb. 11. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von 12b (in THF-d_8, -45°C) (Zuordnung der Resonanzen von Cyclohexyl- und Ring-C-Atomen in Abb. 10)

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen erfolgten unter sorgfältig an einer Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel[93] gereinigtem Argon. Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, $LiAlH_4$) und Argon-gesättigt. THF wurde jeweils vor der Reaktion frisch über $LiAlH_4$ destilliert. Kohlenmonoxid wurde zur Trocknung über P_4O_{10} und Molekularsieb sowie durch auf -80°C gekühlte Schlenkrohre geleitet. Die säulenchromatographischen Aufarbeitungen (Säulendurchmesser 26 mm) erfolgten mit Argon-gesättigten, getrockneten Lösungsmitteln über Kieselgel 60 (Merck).

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Oktacarbonyldicobalt wurde nach bekanntem Hochdrucksynntheseverfahren gewonnen und durch Sublimation gereinigt[94]. $[(OC)_3CoPPh_2(CH_2)_3Cl]_2$ (10a)[41,63] sowie die sekundären Phosphane $HPPh_2$[95], $HP(t\text{-}Bu)_2$[96], $Ph_2P(CH_2)_3Cl$ (8a)[62] und $(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3Cl$ (8b)[26,97] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, $HP(C_6H_{11})_2$ von Strem Chemicals, Inc., bezogen. Die Synthese von Ph_2PCH_2Cl (7a) erfolgte durch Abwandlung einer bekannten Methode[62].

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysengerät, Modell 1140, der Fa. Carlo Erba. Zur Ermittlung der Chlorwerte wurde die Probe nach SCHÖNIGER[98] aufgeschlossen. Die Cobaltwerte wurden nach Aufschluß mit Königswasser durch Atomabsorptionsspektroskopie (Spektralphotometer der Fa. Perkin Elmer, Modell 4000) bestimmt.

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

Massenspektren: Varian MAT 711 A. - IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. - ^{1}H-, $^{31}C\{^{1}H\}$- und ^{31}P-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (Meßfrequenzen: 80, 20,12 bzw. 32,39 Hz und 80,13, 20,15 bzw. 32,44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85-proz. Phosphorsäure/D_2O oder Aceton-$\underline{d}_6$). - Kristallstrukturbestimmungen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (monochromatische Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) mit PDP 11/60 Rechner der Fa. DEC. - Leitfähigkeitsmessungen: Universaldigitalmeter der Fa. Wiss.-Technische Werkstätten, Modell DIGI 610 mit Leitfähigkeitseinschub LF 610 E.

2. Bis(tricarbonyldicyclohexylphosphancobalt)[Co-Co] (1b)

Zu einer Lösung von 2,9 g (8,5 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 50 ml Benzol tropft man bei 40°C unter Rühren eine solche von 3,44 ml (17 mmol, d = 0,98 g/cm^3) $HP(C_6H_{11})_2$ in 10 ml Benzol, wobei eine deutliche Gasentwicklung eintritt. Nach Abkühlen auf 20°C wird noch weitere 5 h gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in 15 ml n-Hexan auf und filtriert (P3). Nach zweimaligem Waschen mit jeweils 10 ml n-Hexan erhält man 1b als braune, mikrokristalline Verbindung. Ausbeute 4,5 g (77,6 %). Zers.-P. 113°C. - IR (KBr, cm^{-1}): 2322 s (P-H); 2038 s, 1974 st, 1947 br, sst (C≡O). - ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 1,0-1,9 (m; $P(C_6H_{11})_2$); 4,20 (d, $^1J_{PH}$ = 335,7 Hz; PH). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6H_6): δ = 51,1 (s).-MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 682 (M^+).

$C_{30}H_{46}Co_2O_6P_2$ (682,51)

Ber. C 52,80 H 6,79 Co 17,27,

Gef. C 52,54 H 6,30 Co 17,56.

3.1. Dinatrium-tricarbonyldiphenylphosphidocobaltat-(-I) (3a)

Ein Gemisch aus 0,9 g (2,74 mmol ber. für eine Formeleinheit) 1a und 1,1 g (47,9 mmol) Natriumgranulat wird mit 50 ml THF versetzt und 20 min gerührt. Nach Abtrennung von

überschüssigem Natrium (P3) und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein dunkles Öl, das in 10 ml Benzol suspendiert wird. Nach Filtrieren (P3) der Lösung und Waschen des Rückstands (zweimal mit je 5 ml Benzol) läßt sich mikrokristallines 3a isolieren. Ausbeute 420 mg (41,0 %). - Leitfähigkeit (THF, 20°C): V = 917 $lmol^{-1}$, μ = 7,5 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$.

$C_{15}H_{10}CoNa_2O_3P$ (374,13)

Ber. C 48,16 H 2,69 Co 15,75 Na 12,29,

Gef. C 47,59 H 3,04 Co 15,13 Na 12,40.

3.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3b,c

Ein Gemisch aus 1b,c und überschüssigem Natriumgranulat versetzt man mit 50 ml THF. Nach 20 min Rühren erhält man eine Lösung von 2b,c, welche nach Abtrennung von überschüssigem Natrium (P3) im Vakuum bis zur Trockene eingeengt wird. Den dunklen, öligen Rückstand suspendiert man in 10 ml Benzol und filtriert den Feststoff ab (P3), der nach zwei- bis dreimaligem Waschen mit je 5 ml Benzol als mikrokristallines, farbloses 3b,c anfällt.

3.2.1. Dinatrium-tricarbonyldicyclohexylphosphidocobaltat-(-I) (3b)

Einwaage 0,8 g (1,2 mmol) 1b und 1,1 g (47,9 mmol) Natriumgranulat. Ausbeute 302 mg (33,4 %).

$C_{15}H_{22}CoNa_2O_3P$ (386,22)

Ber. C 46,65 H 5,74 Co 15,26 Na 11,91,

Gef. C 46,83 H 6,03 Co 14,81 Na 11,18.

3.2.2. Dinatrium-tricarbonyldi-t-butylphosphidocobaltat-(-I) (3c)

Einwaage 1,1 g (1,9 mmol) 1c und 1,2 g (52,2 mmol) Natriumgranulat. Ausbeute 377 mg (29,7 %).

$C_{11}H_{18}CoNa_2O_3P$ (334,15)

Ber. C 39,54 H 5,43 Co 17,64 Na 13,76,

Gef. C 39,28 H 5,29 Co 18,17 Na 13,91.

4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a'-c'

Versetzt man eine Lösung von 3a, 2b,c in 50 ml THF, frisch dargestellt aus 1a-c mit Natriumgranulat, mit einer 2,5 M Lösung von BuLi in n-Hexan, so erhält man die in Lösung sich schnell zersetzenden Komplexe 3a'-c'.

4.1. Lithium-natrium-tricarbonyldiphenylphosphido-cobaltat(-I) (3a')

1,3 g (4,0 mmol ber. für eine Formeleinheit) 1a werden mit 1,3 g (56,5 mmol) Natriumgranulat reduziert, nach Abtrennung von überschüssigem Natrium (P3) mit 3,2 ml BuLi/n-Hexan versetzt und die Lösung IR-, $^{31}P\{^{1}H\}$- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch charakterisiert (vgl. Tab. 1).

4.2. Lithium-natrium-tricarbonyldicyclohexylphosphido-cobaltat(-I) (3b')

1,3 g (1,9 mmol) 1b werden mit 1,3 g (56,6 mmol) Natriumgranulat reduziert, nach Abtrennung von überschüssigem Natrium (P3) mit 3,0 ml BuLi/n-Hexan versetzt und die Lösung IR-, $^{31}P\{^{1}H\}$- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch charakterisiert (vgl. Tab. 1).

4.3. Lithium-natrium-tricarbonyldi-t-butylphosphido-cobaltat(-I) (3c')

1,4 g (2,4 mmol) 1c werden mit 1,4 g (60,9 mmol) Natriumgranulat reduziert, nach Abtrennung von überschüssigem Natrium (P3) mit 3,8 ml BuLi/n-Hexan versetzt und die Lösung IR-, $^{31}P\{^{1}H\}$- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch charakterisiert (vgl. Abb. 1 und Tab. 1).

5.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4a-c

Die nach 4. dargestellten THF-Lösungen von 3b',c' bzw. eine solche von 3a tropft man unter Rühren bei -40°C zu 10 ml THF-Lösung von $(H_3CO)_2SO_2$. Nach 2 h Rühren zieht man das Lösungsmittel im Vakuum bei -20°C ab, versetzt den Rückstand mit 70 ml n-Hexan und rührt die Lösung nochmals 12 h (-20°C). Nach Abfiltrieren (P3) von Ungelöstem wird die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockene eingeengt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Säulenlänge 10 cm) bei -30°C (Fließmittel n-Hexan) liefert reines 4a-c als erste Fraktion.

5.1.1. Tricarbonylmethyl(methyldiphenylphosphan)cobalt (4a)

Eine THF-Lösung von 3a, die gemäß 3.1. durch Reduktion von 0,9 g (2,74 mmol ber. für eine Formeleinheit) 1a und Abtrennung des überschüssigen Natriums erhalten wird, tropft man zu einer solchen von 1,4 g (11,0 mmol) $(H_3CO)_2SO_2$ in 10 ml THF. Ausbeute 387 mg (39,4 %). Zers. >10°C. - MS (70 eV): m/e = 358 (5 %, M^+); 330 (22, M - CO); 315 (4, M - CO - CH_3); 302 (100, M - 2 CO); 287 (8, M - 2 CO - CH_3); 274 (13, M - 3 CO).

$C_{17}H_{16}CoO_3P$ (358,22)

Ber. C 57,00 H 4,50 Co 16,45,

Gef. C 56,56 H 4,85 Co 16,89.

5.1.2. Tricarbonylmethyl(methyldicyclohexylphosphan)cobalt (4b)

Einwaage 1,3 g (1,9 mmol) 1b und 1,9 g (15,2 mmol) $(H_3CO)_2SO_2$. Ausbeute 455 mg (32,3 %). Zers. >10°C. - MS (70 eV): m/e = 370 (3 %, M^+); 342 (48, M - CO); 327 (5, M - CO - CH_3); 314 (52, M - 2 CO); 299 (100, M - 2 CO - CH_3).

$C_{17}H_{28}CoO_3P$ (370,32)

Ber. C 55,14 H 7,62 Co 15,91,

Gef. C 55,11 H 7,49 Co 16,12.

5.1.3. Tricarbonylmethyl(methyldi-t-butylphosphan)cobalt (4c)

Einwaage 1,4 g (2,4 mmol) 1c und 2,4 g (19,2 mmol) $(H_3CO)_2SO_2$. Ausbeute 528 mg (34,6 %). Zers. >10°C. - MS (70 eV): m/e = 318 (4 %, M^+); 290 (57, M - CO); 275 (9, M - CO - CH_3); 262 (38, M - 2 CO); 247 (100, M - 2 CO - CH_3).

$C_{13}H_{24}CoO_3P$ (318,24)

Ber. C 49,07 H 7,60 Co 18,52,

Gef. C 48,89 H 7,48 Co 18,01.

5.2.1. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-cobalta-cyclopropan (5a) (siehe auch 8.1.)

Eine Lösung von 3a, frisch dargestellt aus 1,0 g (3,0 mmol ber. für eine Formeleinheit) 1a und 1,1 g (47,8 mmol) Natriumgranulat in 40 ml THF, tropft man bei -30°C innerhalb von 12 h unter Rühren zu 1,0 g (11,8 mmol) CH_2Cl_2 in 150 ml n-Hexan. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (-20°C) extrahiert man den Rückstand zweimal mit je 20 ml n-Hexan und engt die vereinigten Extrakte nochmals im Vakuum zur Trockene ein. Man erhält Spuren einer gelben Verbindung, die durch spektroskopischen Vergleich als bereits bekanntes 5a identifiziert wird (vgl. Tab. 1, 5, 6 und 7). - MS (70 eV): m/e = 342 (3 %, M^+); 314 (25, M - CO); 286 (29, M - 2 CO); 528 (100, M - 3 CO); 183 (26, $P(C_6H_4)_2^+$); 180 (48, $CoP(C_6H_4)CH_2^+$); 166 (20, $CoP(C_6H_4)^+$).
$C_{16}H_{12}CoO_3P$ (342,18)

5.2.2. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-dicyclohexyl-1-phospha-2-cobaltacyclopropan (5b)

Eine Lösung von 2b frisch dargestellt aus 0,7 g (1,0 mmol) 1b und 0,9 g (39,1 mmol) Natriumgranulat in 25 ml THF, tropft man bei -50°C innerhalb weniger min unter Rühren zu 2,1 g (7,8 mmol) CH_2I_2 in 75 ml n-Hexan/THF (2/1). Nach 1,5 h Rühren zieht man das Lösungsmittel bei -30°C im Vakuum

ab. Danach wird der Rückstand zweimal mit je 20 ml n-Hexan extrahiert (-30°C) und die vereinigten Extrakte bei -50°C von Ungelöstem abfiltriert (P4). Im Filtrat kann 5b durch IR- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopischen Vergleich mit 5a (vgl. Tab. 1) sowie im Massenspektrum identifiziert werden. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 354 (M^+).
$C_{16}H_{24}CoO_3P$ (354,27)

5.3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 6b,c aus 2b,c

Analog 3.2. aus 1b,c mit überschüssigem Natriumgranulat frisch dargestellte Lösungen von 2b,c in 50 ml THF werden bei -40°C unter Rühren zu einer solchen von 1,5 g (12,0 mmol) $(H_3CO)_2SO_2$ in 60 ml THF getropft. Nach 2 h Rühren zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab (-30°C). Farbloses 6b,c erhält man durch säulenchromatographische Aufarbeitung (-30°C, Fließmittel n-Hexan, Säulenlänge 10 cm) nach Abziehen des Lösungsmittels der ersten Fraktion im Vakuum.

5.3.1. Tricarbonylmethyl(dicyclohexylphosphan)cobalt (6b)

Einwaage 0,8 g (1,2 mmol) 1b und 0,9 g (39,1 mmol) Natriumgranulat. Ausbeute 162 mg (18,9 %). Zers. >10°C. - IR (KBr, cm^{-1}): 2316 s (P-H); 2026 m, 1944 sst (C≡O). -

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (n-Hexan, -50°C): δ = 47,2 (s). - MS (70 eV): m/e = 356 (3 %, M^+); 328 (27, M - CO); 313 (3, M - CO - CH_3); 300 (17, M - 2 CO); 285 (33, M - 2 CO - CH_3); 272 (100, M - 3 CO); 257 (42, M - 3 CO - CH_3).

$C_{16}H_{26}CoO_3P$ (356,29)

Ber. C 53,94 H 7,36 Co 16,54,

Gef. C 53,67 H 7,13 Co 16,72.

5.3.2. Tricarbonylmethyl(di-t-butylphosphan)cobalt (6c)

Einwaage 0,7 g (1,2 mmol) 1c und 0,9 (39,1 mmol) Natriumgranulat. Ausbeute 67 mg (9,2 %). Zers. >10°C. - IR (KBr, cm^{-1}): 2325 s (P-H); 2045 m, 2038 m, 1942 sst (C≡O). - $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (n-Hexan, -50°C): δ = 86,4 (s). - MS (Feld-desorption, 8 kV): m/e = 304 (100 %, M^+); 276 (6, M - CO); 146 (36, $HP(t\text{-}Bu)_2^+$).

$C_{12}H_{22}CoO_3P$ (304,21)

Ber. C 47,38 H 7,29 Co 19,37,

Gef. C 47,43 H 6,45 Co 18,42.

6. Verbesserte Darstellung von (Chlormethyl)diphenylphosphan (7a)

5,4 ml (31 mmol, d = 1,07 g/cm^3) reines $HPPh_2$ werden bei 0°C unter Rühren zu 1,7 g (74 mmol) Natriumgranulat in

200 ml THF getropft. Innerhalb von 30 min schlägt die Farbe der Reaktionslösung nach dunkelorange um. Anschließend filtriert man bei 25°C von überschüssigem Natriumgranulat ab (P3) und tropft das Filtrat wiederum unter Rühren innerhalb von 3 h zu 40 ml gekühltem CH_2Cl_2 (-40°C). Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -10°C im Vakuum erhält man 7a als gelbe, hochviskose Flüssigkeit, die noch gelöstes NaCl enthält. Die Identifizierung der Verbindung erfolgte anhand des $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrums (δ = -11,4 ppm, in THF, -30°C). Da sich das so erhaltene Phosphan bereits bei -10°C innerhalb weniger Stunden zersetzt, wurde auf die Isolierung verzichtet und die Toluol-Lösung des Rohprodukts direkt zur CO-Substitution in $Co_2(CO)_8$ eingesetzt.

7.1. Bis[tricarbonyl(chlormethyl)diphenylphosphancobalt][Co-Co] (9a)

Eine Lösung von 4,1 g (12 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 50 ml Toluol versetzt man bei 50°C mit einer solchen von 5,9 g (25 mmol) 7a in 50 ml Toluol, worauf eine deutliche Gasentwicklung eintritt. Nach 45 min Rühren läßt man die Reaktionslösung auf 25°C abkühlen und filtriert möglichst schnell von festen Komponenten ab (P3). Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 9a als braunen Rückstand, der zunächst in 50 ml n-Hexan suspendiert und nach Abtrennung von der Lösung (P3) zweimal mit je 20 ml n-Hexan gewaschen

wird. Ausbeute 6,3 g (69,5 %). Zers.-P. 116°C. - IR (Toluol, cm^{-1}): 2046 s, 1968 sst, br (C≡O). - ^{1}H-NMR (C_6D_6, 30°C): δ = 1,35 (s; CH_2); 6,7-7,5 (m; PPh_2). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 754 (100 %, M^+, bez. auf ^{35}Cl); 342 [25, (M - Cl)/2].

$C_{32}H_{24}Cl_2Co_2O_6P_2$ (755,26)

Ber. C 50,89 H 3,20 Cl 9,39 Co 15,61,

Gef. C 50,78 H 3,06 Cl 9,66 Co 15,30.

7.2. Bis[tricarbonyl(3-chlorpropyl)dicyclohexylphosphan-cobalt][Co-Co] (10b)

Zu einer Lösung von 3,0 g (8,8 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 50 ml Benzol tropft man bei 40°C unter Rühren eine solche von 4,9 g (18 mmol) $(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3Cl$ (8b) in 10 ml Benzol, worauf eine deutliche Gasentwicklung eintritt. Nach 12 h Rühren wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeengt, der Rückstand in 40 ml n-Hexan suspendiert und nach Abtrennung von der überstehenden Lösung (P3) zweimal mit je 20 ml n-Hexan gewaschen. Ausbeute 6,0 g (81,6 %). Zers.-P. 135°C. - IR (CCl_4, cm^{-1}): 2025 s, 1973 sch, 1952 sst, br (C≡O). - ^{1}H-NMR (C_6D_6, 30°C): δ = 1,0-1,7 (m; $P(C_6\underline{H}_{11})_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2$); 3,1 (m; CH_2Cl). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 834 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{36}H_{56}Cl_2Co_2O_6P_2$ (835,55)

Ber. C 51,75 H 6,76 Cl 8,49 Co 14,11,

Gef. C 51,53 H 6,81 Cl 8,24 Co 13,99.

8. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a, 11a,b

Eine Lösung von $[(OC)_3CoPR_2(CH_2)_3Cl]_2$ (9a, 10a,b) in 200 ml THF gibt man bei -10°C zu Natriumamalgam und rührt. Nach deutlicher Aufhellung der ursprünglich dunkelbraunen Lösung pipettiert man von überschüssigem Natriumamalgam ab und entfernt das Lösungsmittel bei -10°C im Vakuum. Das so erhaltene dunkle Öl extrahiert man dreimal mit je 50 ml n-Hexan (-10°C) und engt die vereinigten Extrakte zur Trockene ein.

8.1. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-cobaltacyclopropan (5a) (siehe auch 5.2.1.)

Einwaage 1,5 g (2 mmol) 9a und 214 g Natriumamalgam (0,6 %), Reaktionszeit 15 min. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Säulenlänge 14 cm, Fließmittel n-Hexan) bei -30°C liefert reines 5a als erste Fraktion. Ausbeute 261 mg (19,1 %). Schmp. 39°C. - ^{1}H-NMR (Toluol-d_8, - 30°C): δ = 1,19 (s; CH_2); 6,5-7,3 (m; PPh_2). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR (THF-d_8, -20°C) (Zuordnung der Phenyl-C-Atome (vgl. Abb. 7) in Analogie zu Lit.[58]; Ring-C-Atome vgl. Abb. 8 und Tab. 8): δ = 128,74 (d, $^1J_{PC}$ = 62,7 Hz; C^1-Ph); 129,76 (d, $^3J_{PC}$ = 12,8 Hz; $C^{3,5}$-Ph); 132,00 (d, $^4J_{PC}$ = 3,4 Hz; C^4-Ph); 133,88 (d, $^2J_{PC}$ = 13,0 Hz; $C^{2,6}$-Ph).

$C_{16}H_{12}CoO_3P$ (342,18)

Ber. C 56,16 H 3,53 Co 17,22,

Gef. C 56,13 H 3,71 Co 17,02.

8.2. Verbesserte Darstellung von 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-cobaltacyclopentan (11a)

Einwaage 2,0 g (2,5 mmol) 10a und 216 g Natriumamalgam (0,6 %), Reaktionszeit 75 min. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Säulenlänge 17 cm, Fließmittel n-Hexan) bei -10°C liefert reines 11a als erste Fraktion. Ausbeute 709 mg (38,8 %). Zers.-P. 51°C. - ^{1}H-NMR (C_6D_6, 30°C): δ = 1,35 (m; CH_2); 1,96 (m; CH_2), 2,38 (m; CH_2); 6,9-7,5 (m; PPh_2). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR (THF-d_8, -33°C) (Zuordnung der Phenyl-C-Atome (vgl. Abb. 7) in Analogie zu Lit.[58]; Ring-C-Atome vgl. Abb. 8 und Tab. 8): δ = 129,29 (d, $^3J_{PC}$ = 9,5 Hz; $C^{3,5}$-Ph); 130,56 (d, $^4J_{PC}$ = 2,1 Hz; C^4-Ph); 132,21 (d, $^2J_{PC}$ = 11,5 Hz; $C^{2,6}$-Ph); 137,86 (d, $^1J_{PC}$ = 36,6 Hz; C^1-Ph).

$C_{18}H_{16}CoO_3P$ (370,23)

Ber. C 58,36 H 4,35 Co 15,92,

Gef. C 58,94 H 4,41 Co 16,18.

8.3. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-dicyclohexyl-1-phospha-2-cobaltacyclopentan (11b)

Einwaage 1,5 g (1,8 mmol) 10b und 200 g Natriumamalgam (0.6 %), Reaktionszeit 60 min. Zur Reinigung wird aus n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 684 mg (49,7 %). Schmp. 85°C. - ^{1}H-NMR (Toluol-d_8, -20°C): δ = 0,9-2,0 (m; CH_2). $C_{18}H_{28}CoO_3P$ (382,28)

Ber. C 56,55 H 7,38 Co 15,42,

Gef. C 56,36 H 7,20 Co 14,82.

9.1. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-cobalta-3-cyclohexanon (12a)[63]

Durch eine Lösung von 730 mg (2,0 mmol) 11a in 70 ml n-Hexan wird bei -10°C 7 h CO geleitet. Hierauf filtriert man den ausgefallenen, gelben Niederschlag ab (P4) und wäscht ihn dreimal mit je 15 ml n-Hexan. Ausbeute 447 mg (56,1 %). Schmp. 69°C. ^{1}H-NMR (Toluol-d_8, -20°C): δ = 1,1-1,9 (m; CH_2); 2,38 (t, $^{3}J_{HH}$ = 1,44 Hz; CH_2); 6,9-7,4 (m; PPh_2). - $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (THF-d_8, -45°C) (Zuordnung der Phenyl-C-Atome in Analogie zu Lit.[58]; Ring-C-Atome vgl. Tab. 8): δ = 129,47 (d, $^{3}J_{PC}$ = 9,9 Hz; $C^{3,5}$-Ph); 131,00 (d, $^{4}J_{PC}$ = 2,1 Hz; C^{4}-Ph); 132,80 (d, $^{2}J_{PC}$ = 11,2 Hz; $C^{2,6}$-Ph); 136,18 (d, $^{1}J_{PC}$ = 42,3 Hz; C^{1}-Ph). - MS (Feld-desorption, 8 kV): m/e = 398 (100 %, M^+); 370 (43, M - CO).

$C_{19}H_{16}CoO_4P$ (398,24)

Ber. C 57,30 H 4,04 Co 14,80,

Gef. C 57,53 H 4,23 Co 15,52.

9.2. 2,2,2-Tricarbonyl-1,1-dicyclohexyl-1-phospha-2-cobalta-3-cyclohexanon (12b)

Durch eine Lösung von 820 g (2,1 mmol) 11b in 70 ml n-Hexan leitet man bei -10°C 7 h CO. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wird bei -60°C viermal mit je 5 ml n-Hexan gewaschen. Ausbeute 401 mg (44,4 %). Schmp. 64°C. - ^{1}H-NMR (Toluol-d_8, -20°C): δ = 0,6-2,0 (m; CH_2). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 410 (63 %, M^+); 382 (100, M - CO).

$C_{19}H_{28}CoO_4P$ (410,29)

Ber. C 55,62 H 6,88 Co 14,36,

Gef. C 55,86 H 7,03 Co 14,00.

9.3. 2,2-Dicarbonyl-1,1-dicyclohexyl-2-triphenylphosphan-1-phospha-2-cobaltacyclopentan (13b)

Zu einer Lösung von 900 mg (2,4 mmol) 11b in 70 ml n-Hexan gibt man bei -10°C 1200 mg (4,6 mmol) PPh_3 und erhöht hierauf die Temperatur auf 60°C. Nach 1 h Rühren bei 60°C und weiteren 12 h bei 20°C wurde die Lösung im Vakuum

zur Trockene eingeengt und der erhaltene, gelbe Rückstand dreimal mit je 15 ml n-Hexan gewaschen. Ausbeute 826 mg (55,8 %). Zers.-P. 101°C. - ^{1}H-NMR (C_6D_6, 30°C): δ = 0,9-2,2 (m; CH_2); 7,0-7,9 (m; PPh_3). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 616 (M^+).

$C_{35}H_{43}CoO_2P_2$ (616,60)

Ber. C 68,15 H 7,03 Co 9,56,

Gef. C 68,30 H 7,15 Co 9,55.

9.4. 2,2-Dicarbonyl-1,1-diphenyl-2-triphenylphosphan-1-phospha-2-cobalta-3-cyclohexanon (14a)

Zu einer Lösung von 310 mg (0,8 mmol) 11a in 40 ml n-Hexan gibt man bei -10°C 880 mg (3,36 mmol) PPh_3. Nach 4 h Rühren filtriert man den ausgefallenen, gelben Niederschlag ab und wäscht ihn dreimal mit je 15 ml n-Hexan. Ausbeute 334 mg (66,0 %). Zers.-P. 35°C. - ^{1}H-NMR (Toluol-d_8, -20°C): δ = 0,8-1,5 (m; CH_2); 2,8 (m; CH_2); 6,8-7,2 (m; PPh_2). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 632 (86 %, M^+); 604 (34, M - CO); 370 (41, M - PPh_3); 262 (100, PPh_3^+).

$C_{36}H_{31}CoO_3P_2$ (632,52)

Ber. C 68,36 H 4,93 Co 9,32,

Gef. C 67,13 H 4,69 Co 8,90.

10. Röntgenstrukturanalysen von 5a und 11b

Klare, gelbe Kristalle von 5a werden durch langsame Kristallisation aus n-Hexan erhalten. Ein geeigneter Kristall mit den Abmessungen 0,3 x 0,2 x 0,3 mm^3 wurde auf dem Vierkreisdiffraktormeter CAD 4 der Fa. Enraf Nonius vermessen. Tab. 9 enthält die wichtigsten Kristalldaten, Meßbedingungen und das Ergebnis der Verfeinerungen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten wurde anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung verfeinert. Aus den gefundenen Auslöschungen folgt die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden[99]. Nach Verfeinerung[100] der Lageparameter aller Atome (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS[101]) durchgeführt. Die H-Atome der Phenylgruppen wurden berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Nach Einführung anisotroper Temperaturparameter zeigte eine Differenz-Fourier-Synthese die Lagen der noch fehlenden H-Atome, deren Einschluß in die Verfeinerung schließlich zum endgültigen R-Wert von 0,037 führt.

11b bildet aus n-Hexan ebenfalls gelbe Einkristalle mit den Abmessungen 0,2 x 0,2 x 0,3 mm^3. Die wichtigsten Daten sind ebenfalls in Tab. 9 zusammengefaßt. Für die Kristallstrukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnung

bestätigte. Die Struktur wurde mit MULTAN[99,100] gelöst. Die H-Atome der Cyclohexylgruppen wurden berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen, während die des Cobaltacyclopentan-Systems aus einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und verfeinert wurden.

Tab. 9. Kristall- und Meßdaten von 5a und 11b

	5a	11b
Formel	$C_{16}H_{12}CoO_3P$	$C_{18}H_{28}CoO_3P$
Molmasse	342,18	382,33
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a, Å	10,498(4)	9,999(5)
b, Å	7,697(3)	12,910(5)
c, Å	18,783(5)	8,364(3)
α, Grad	90	101,81(3)
β, Grad	98,29(2)	101,28(3)
γ, Grad	90	112,44(4)
V, $Å^3$	1501,9	931,1
Z	4	2
$d_{ber.}$, g/cm^3	1,513	1,364
T, °C	-100	-90
F (000), e	696	404
$\mu(MoK_\alpha)$, cm^{-1}	12,49	10,14
Strahlung	MoK_α	MoK_α

(Graphitmonochromator, λ = 0,71073 Å)

Fortsetzung Tab. 9.

	5a	11b
Meßbereich Θ_{max}, Grad	26	26
Scan	ω / Θ	ω / Θ
Scangeschwindigkeit	variabel	
h,k,l	-12→0,	-11→11,
	-9→0,	-15→15,
	-23→23	-9→0
Gesamtzahl der Reflexe	6672	6991
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit		
$I > 3\sigma(I)$	1886	2853
Verfeinerte Parameter	119	233
R	0,035	0,028
R_w	0,037	0,034

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) E. LINDNER, Adv. Heterocyclic Chem. 39, im Erscheinen.

2) R.J. PUDDEPHATT, Comments Inorg. Chem. 2, 69 (1982).

3) E. LINDNER, E. SCHAUSS, W. HILLER und R. FAWZI, Chem. Ber. 118, 3915 (1985).

4) A. STOCKIS und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 102, 2952 (1980).

5) R.J. McKINNEY, D.L. THORN, R. HOFFMANN und A. STOCKIS, J. Am. Chem. Soc. 103, 2595 (1981).

6) J. HALPERN, Inorg. Chim. Acta 62, 31 (1982).

7) J. HALPERN, Inorg. Chim. Acta 100, 41 (1985).

8) J. GOTZIG, R. WERNER und H. WERNER, J. Organomet. Chem. 290, 99 (1985).

9) F. CALDERAZZO, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

10) T.C. FLOOD, J.E. JENSEN und J.A. STATLER, J. Am. Chem. Soc. 103, 4410 (1981).

11) P.J. DAVIDSON, M.F. LAPPERT und R. PEARCE, Chem. Rev. 76, 219 (1978).

12) R.J. KAZLAUSKAS und M.S. WRIGHTON, J. Am. Chem. Soc. 104, 6005 (1982).

13) H. LEHMKUHL, J. GRUNDKE und R. MYNOTT, Chem. Ber. 116, 159 (1983).

14) S.J. McLAIN, J. SANCHO und R.R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 5451 (1979).

15) S.J. McLAIN, J. SANCHO und R.R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 102, 5610 (1980).

16) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Chem. Ber. 114, 3855 (1981).

17) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, J. Organomet. Chem. 214, C7 (1981).

18) R.H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Am. Chem. Soc. 100, 7416 (1978).

19) M.I. BRUCE, Angew. Chem. 89, 75 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 73 (1977).

20) D. ROBERTO und H. ALPER, Organometallics 3, 1767 (1984).

21) E. LINDNER, F. ZINSSER, W. HILLER und R. FAWZI, J. Organomet. Chem. 288, 317 (1985).

22) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Chem. Ber. 114, 2465 (1981).

23) E. LINDNER und G. FUNK, J. Organomet. Chem. 216, 393 (1981).

24) E. LINDNER, G. FUNK und F. BOUACHIR, Chem. Ber. 114, 2653 (1981).

25) E. LINDNER, F. BOUACHIR und W. HILLER, Z. Naturforsch. 37B, 1146 (1982).

26) E. LINDNER, F. BOUACHIR, R. FAWZI und D. HÜBNER, J. Organomet. Chem. 235, 345 (1982).

27) E. LINDNER, K.A. STARZ, H.-J. EBERLE und W. HILLER, Chem. Ber. 116, 1209 (1983).

28) E. LINDNER, E.U. KÜSTER, W. HILLER und R. FAWZI, Chem. Ber. 117, 127 (1984).

29) E. LINDNER, F. ZINSSER, H.A. MAYER, W. HILLER und R. FAWZI, Z. Naturforsch. 40B, 615 (1985).

30) E. LINDNER, R. FAWZI und H.A. MAYER, Z. Naturforsch. 40B, 1333 (1985).

31) H.-F. KLEIN, Angew. Chem. 92, 362 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 362 (1980).

32) H.H. KARSCH, Chem. Ber. 117, 3123 (1984).

33) R.G. BERGMAN, P.F. SEIDLER und T.T. WENZEL, J. Am. Chem. Soc. 107, 4358 (1985).

34) K.W. CHIU, C.G. HOWARD, H.S. RZEPA, R.N. SHEPPARD, G. WILKINSON, A.M.R. GALAS und M.B. HURSTHOUSE, Polyhedron 1, 441 (1982).

35) N. BRESCIANI-PAHOR, Acta Crystallogr. 33B, 3214 (1977).

36) H.H. KARSCH und D. NEUGEBAUER, Angew. Chem. 94, 322 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 312 (1982).

37) R. UGO in Catalysis by Metal Complexes, Catalysis in C_1-Chemistry (W. KEIM), S. 135, D. REIDEL Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster 1983.

38) L.C. COSTA, Catal. Rev. Sci. Eng. 25, 325 (1983).

39) E. LINDNER, M. STÄNGLE und D. GOTH, unveröffentlichte Ergebnisse.

40) E. LINDNER und P. NEESE, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

41) E. LINDNER, P. NEESE, W. HILLER und R. FAWZI, Organometallics, im Erscheinen.

42) H.H. KARSCH, Chem. Ber. 110, 2213 (1977).

43) A.D. HARLEY, G.J. GUSKEY und G.L. GEOFFROY, Organometallics 2, 53 (1983).

44) H. SCHUMANN und W. FELDT, Chem. Ber. 112, 1779 (1979).

45) D.J. BRAUER, G. HASSELKUSS, S. MORTON, S. HIETKAMP, H. SOMMER, O. STELZER und W.S. SHELDRICK, Z. Naturforsch. 40B, 1161 (1985).

46) U. SCHÖLLKOPF in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) (E. MÜLLER), Bd. XIII/1, S. 93, Verlag Thieme, Stuttgart 1970.

47) K. ISSLEIB und H.-R. ROLOFF, Chem. Ber. 98, 2091 (1965).

48) E. LINDNER, Dissertation, Techn. Hochschule München 1962.

49) M.Y. DARENSBOURG, Progr. Inorg. Chem. 33, 221 (1985).

50) H.B. CHIN und R. BAU, J. Am. Chem. Soc. 98, 2434 (1976).

51) K.H. PANNELL und D. JACKSON, J. Am. Chem. Soc. 98, 4443 (1976).

52) W.F. EDGELL und J. LYFORD, IV, J. Am. Chem. Soc. 93, 6407 (1971).

53) D.P. SCHUSSLER, W.R. ROBINSON und W.F. EDGELL, Inorg. Chem. 13, 153 (1974).

54) W.F. EDGELL und J. LYFORD, IV, J. Chem. Phys. 52, 4329 (1970).

55) W.F. EDGELL, J. LYFORD, IV, A. BARBETTA und C.I. JOSE, J. Am. Chem. Soc. 93, 6403 (1971).

56) P.S. BRATERMAN, Metal Carbonyl Spectra, S. 212, Academic Press, London, New York, San Francisco 1975.

57) M.Y. DARENSBOURG und H.L.C. BARROS, Inorg. Chem. 18, 3286 (1979).

58) J.T. MARTIN und M.C. BAIRD, Organometallics 2, 1073 (1983).

59) H.-F. KLEIN und H.H. KARSCH, Chem. Ber. 108, 944 (1975).

60) D.T. PEGG, M.R. BENDALL und D.M. DODRELL, J. Magn. Reson. 44, 238 (1981).

61) A.R. ROSSI und R. HOFFMANN, Inorg. Chem. 14, 365 (1975).

62) S.O. GRIM und R.C. BARTH, J. Organomet. Chem. 94, 327 (1975).

63) R. FAWZI, Dissertation, Univ. Tübingen 1985.

64) Y. WAKATSUKI, T. SAKURAI und H. YAMAZAKI, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 1923.

65) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI, W. PORZIO und M. ZOCCHI, Inorg. Chem. 19, 3590 (1980).

66) B.E.R. SCHILLING, R. HOFFMANN und D.L. LICHTENBERGER, J. Am. Chem. Soc. 101, 585 (1979).

67) D.B. BEACH und W.L. JOLLY, Inorg. Chem. 22, 2137 (1983).

68) M.L. STEIGERWALD und W.A. GODDARD III, J. Am. Chem. Soc. 107, 5027 (1985).

69) H.J. BESTMANN und J.P. SNYDER, J. Am. Chem. Soc. 89, 3936 (1967).

70) H. SCHMIDBAUR, W. BUCHNER und D. SCHEUTZOW, Chem. Ber. 106, 1251 (1973).

71) H.H. KARSCH, Chem. Ber. 117, 783 (1984).

72) P.E. GARROU, Chem. Rev. 81, 229 (1981).

73) E. LINDNER und R. FAWZI, J. Organomet. Chem. 299, C47 (1986).

74) P.S. PREGOSIN und R.W. KUNZ in ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes (P. DICHL, E. FLUCK und R. KOSFELD), Verlag Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1979.

75) G.A. GRAY, S.E. CREMER und K.L. MARSI, J. Am. Chem. Soc. 98, 2109 (1976).

76) T. IKARIYA, Y. NAKAMURA und A. YAMAMOTO, J. Organomet. Chem. 118, 101 (1976).

77) P.W. JOLLY und R. MYNOTT, Adv. Organomet. Chem. 19, 257 (1981).

78) B.E. MANN und B.F. TAYLOR, ^{13}C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London 1981.

79) Z. NAGY-MAGOS, G. BOR und L. MARKO, J. Organomet. Chem. 14, 205 (1968).

80) A. WOJCICKI, Adv. Organomet. Chem. 11, 87 (1973).

81) C.P. HORWITZ und D.F. SHRIVER, Adv. Organomet. Chem. 23, 219 (1984).

82) R.F. HECK, Adv. Organomet. Chem. 4, 243 (1966).

83) R.D.W. KEMMITT und D.R. RUSSEL in Comprehensive Organometallic Chemistry (G. WILKINSON, F.G.A. STONE und E.W. ABEL), Bd. 5, S. 1-276, Pergamon Press, New York 1982.

84) M.F. MIRBACH, J. Organomet. Chem. 265, 205 (1984).

85) H. BERKE und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 100, 7224 (1978).

86) P. ROYO und A. VAZQUEZ, J. Organomet. Chem. 205, 223 (1981).

87) J.D. COTTON und R.D. MARKWELL, Inorg. Chim. Acta 63, 13 (1982).

88) S.R. SU und A. WOJCICKI, J. Organomet. Chem. 27, 231 (1971).

89) C. MASTERS, Homogeneous Transition-metal-Catalysis, S. 15, Chapman and Hall, London 1981.

90) M.L. BOYLES, D.V. BROWN, D.A. DRAKE, C.K. HOSTETLER, C.K. MAVES und J.A. MOSBO, Inorg. Chem. 24, 3126 (1985).

91) H.-O. KALINOWSKI, S. BERGER und S. BRAUN, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, Verlag Thieme, Stuttgart 1984.

92) T. YAMAMOTO, J. ISHIZU, S. KOMIYA, Y. NAKAMURA und A. YAMAMOTO, J. Organomet. Chem. 171, 103 (1979).

93) H.-L. KRAUSS, Nachr. Chem. Techn. 16, 260 (1968).

94) I. WENDER, H.W. GREENFIELD und M. ORCHIN, J. Am. Chem. Soc. 73, 2656 (1951).

95) D. WITTENBERG und H. GILMAN, J. Org. Chem. 23, 1063 (1958).

96) H. HOFFMANN und P. SCHELLENBECK, Chem. Ber. 99, 1134 (1966).

97) R. URIARTE, T.J. MAZANEC, K.D. TAU und D.W. MEEK, Inorg. Chem. 19, 79 (1980).

98) W. SCHÖNIGER, Microchim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

99) MULTAN 82, P. MAIN et al., Department of Physics, University of York, York, England.

100) Structure Determination Package (SDP) of B.A. FRENZ & Ass., Inc., College Station, Texas, USA und Enraf-Nonius, Delft, Holland.

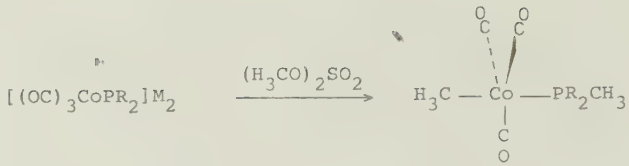
101) N. WALKER und D. STUART, Acta Crystallogr. 39A, 158 (1983).

Z U S A M M E N F A S S U N G

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden, daß bei einer Reihe von übergangmetallkatalysierten organischen Synthesen metallacyclische Verbindungen als reaktive Zwischenstufen auftreten. Mit Hilfe von Modellverbindungen, welche durch Einführung metallbenachbarter Donorfunktionen eine Stabilisierung erfahren, ließen sich wichtige katalytische Teilschritte und Strukturparameter überprüfen. In diesem Zusammenhang befaßt sich die vorliegende Arbeit mit vergleichenden Untersuchungen von drei- und fünfgliedrigen Phosphacobaltacycloalkanen, da hier hinsichtlich der Struktur- und Bindungsverhältnisse die größten Unterschiede zu erwarten sind. Nach der erfolgreichen Synthese entsprechender Verbindungen beim Mangan und Molybdän wurde zunächst versucht, Phosphacobaltacyclopropane aus Phosphidocobaltaten und geminalen Dihalogeniden zugänglich zu machen. Die Herstellung von zweiwertigen Phosphidocobaltaten stößt jedoch wegen Wechselwirkungen mit dem als Lösungsmittel verwendeten THF und damit verbundenen Zersetzungsreaktionen und Solvatationserscheinungen auf erhebliche Schwierigkeiten. Lediglich die Reduktion von polymerem $[(OC)_3CoPPh_2]_n$ mit Natrium liefert unter partiellem Co-P-Bindungsbruch auch in Lösung stabiles $[(OC)_3CoPPh_2]Na_2$. Bei den Cyclohexyl- und t-Butylderivaten kann zur Reduktion mit Natrium von den zum Teil noch unbekannten Substitutionsverbindungen $[(OC)_3CoPR_2H]_2$ (R = C_6H_{11}, t-Bu) ausgegangen werden. In THF-Lösung sind

allerdings nur die einwertigen Salze $[(OC)_3CoPR_2H]Na$ ^{31}P-NMR-spektroskopisch nachweisbar. Erst die Einwirkung von BuLi führt zur Bildung der zweiwertigen Phosphidocobaltate $[(OC)_3CoPR_2]M_2$ (M = Li, Na; R = C_6H_{11}, t-Bu). Die Übereinstimmung der CO-Valenzfrequenzen in den IR-Spektren der zweiwertigen Cobaltate mit denjenigen einwertiger phosphansubstituierter Tricarbonylcobaltate deutet auf ihre Einbeziehung in die Solvathülle der Alkalimetallionen unter Bildung von Kontaktionenpaaren mit direkter Co-M-Wechselwirkung hin. Deutlich wird der Einfluß der Solvatation anhand der langwellig verschobenen CO-Absorptionen der offensichtlich als Kontaktionenpaare ohne Co-M-Wechselwirkung oder als lösungsmittelgetrennte Ionenpaare vorliegenden Spezies, die im Verlauf der H-Abstraktion an $[(OC)_3CoPR_2H]Na$ sowie während des Na/Li-Austausches in $[(OC)_3CoPPh_2]Na_2$ unter der Wirkung von BuLi vorübergehend gebildet werden. Die Isolierung der zweiwertigen Komplexe $[(OC)_3CoPR_2]Na_2$ (R = C_6H_{11}, t-Bu) aus THF-Lösungen von $[(OC)_3CoPR_2H]Na$ resultiert wahrscheinlich aus einer mit Protonenübertragungen verbundenen Auflösung des Solvatkäfigs.

Durch Umsetzung mit dem starken Methylierungsreagens Dimethylsulfat lassen sich die zweiwertigen Phosphidocobaltate $[(OC)_3CoPR_2]M_2$ (M = Na, R = Ph; M = Li, Na, R = C_6H_{11}, t-Bu) in die Methylverbindungen $H_3CCo(CO)_3PR_2CH_3$ überführen:



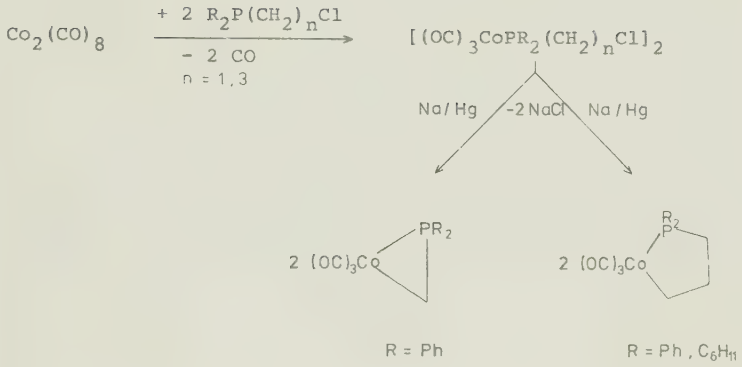
M = Na; R = Ph

M = Li, Na; R = C_6H_{11}, t-Bu

In den ^{1}H-NMR-Spektren geben sich die Methylgruppen durch ihre charakteristischen Dubletts zu erkennen.

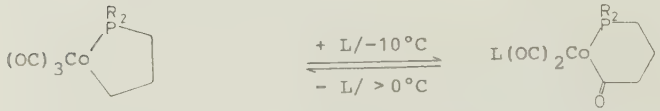
Die ursprünglich ins Auge gefaßten Zielmoleküle $(OC)_3\overline{CoPR_2CH_2}$ entstehen bei der Einwirkung von geminalen Dihalogeniden auf $[(OC)_3CoPPh_2]Na_2$ bzw. $[(OC)_3CoP(C_6H_{11})_2H]Na$ nur in äußerst geringen Ausbeuten. Aus diesem Grunde wurde nach einem alternativen Weg zu ihrer Darstellung gesucht.

Eine modifizierte Methode der reduktiven Cycloeliminierung führte anschließend tatsächlich in guten Ausbeuten erstmals zu Phosphacobaltacyclopropanen und -pentanen des Typs $(OC)_3\overline{CoPR_2CH_2}$ und $(OC)_3\overline{CoPR_2(CH_2)_3}$. Als Edukte dienen die Komplexe $[(OC)_3CoPR_2(CH_2)_nCl]_2$ (n = 1, R = Ph; n = 3, R = Ph, C_6H_{11}), die ihrerseits bei der Substitution von CO in $Co_2(CO)_8$ durch die bifunktionellen Liganden $R_2P(CH_2)_nCl$ erhältlich sind. Für n = 1 konnte der Stammkörper nur in Lösung unzersetzt erzeugt werden.



In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen beim Mangan und Molybdän unterscheiden sich auch die drei- und fünfgliedrigen Phosphacobaltacycloalkane ganz entscheidend hinsichtlich ihrer Strukturen und Reaktivität. $(OC)_3\overline{CoPPh_2CH_2}$ kristallisiert in der Raumgruppe $\underline{P2_1/c}$ mit $\underline{Z} = 4$. Der röntgenographisch gefundene kurze innercyclische P-C-Abstand und die pseudotetraedrische Geometrie der Koordinationssphäre des Cobalts steht in Übereinstimmung mit einer heteroolefinischen η^2-Bindung der Phosphinomethanideinheit. Bestätigt wird diese Betrachtungsweise durch die IR- und NMR-Spektren. Demgegenüber weisen die Röntgenstrukturanalyse und die spektroskopischen Daten die Phosphacobaltacyclopentane $(OC)_3\overline{CoPR_2(CH_2)_3}$ (R = Ph, C_6H_{11}) als typische Metallacycloalkane aus. $(OC)_3\overline{CoP(C_6H_{11})_2(CH_2)_3}$ kristallisiert in der Raumgruppe $\underline{P\bar{1}}$ mit $\underline{Z} = 2$.

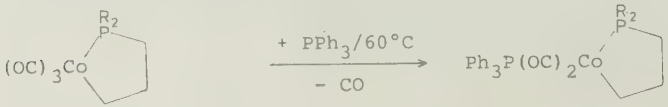
Besonders gravierende Unterschiede zwischen drei- und fünfgliedrigen Spezies findet man beim Verhalten der Co-C-σ-Bindungen gegenüber π-Akzeptormolekülen wie CO und PPh_3. Während sich $(OC)_3\overline{CoPPh_2CH_2}$ gegenüber Kohlenmonoxid bei Normaldruck zwischen -10 und 20°C inert verhält, nehmen $(OC)_3\overline{CoPR_2(CH_2)}_3$ (R = Ph, C_6H_{11}) bereits bei -10°C unter Ringerweiterung CO auf. Die sechsgliedrigen Cyclohexanone lassen sich nur teilweise wieder decarbonylieren.



R = Ph, L = CO, PPh_3

R = C_6H_{11}, L = CO

Der Alkylwanderungsmechanismus ist von sterischen Faktoren abhängig. Während $(OC)_3\overline{CoPPh_2(CH_2)}_3$ mit PPh_3 zum ringerweiterten $Ph_3P(OC)_2\overline{CoPPh_2(CH_2)_3C=O}$ reagiert, tritt bei $(OC)_3\overline{CoP(C_6H_{11})_2(CH_2)}_3$ unter der Wirkung des sterisch anspruchsvolleren $P(C_6H_{11})_2$-Fragments erst bei 60°C Substitution ein, hier allerdings unter Ringerhalt:



R = C_6H_{11}

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - G. Gauglitz -
F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier - M. Hanack -
V. Hoffmann - G. Jung - S. Kemmler-Sack - D. Krug -
U. Kunze - E. Lindner - I.P. Lorenz - H. Mauser -
H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann - G. Pausewang -
A. Rieker - W. Rundel -V. Schurig - F.F. Seelig -
H. Stegmann - J. Strähle - H. Suhr - W. Voelter - W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Petra Neese

17. Mai 1956	geboren in Köln Eltern: Dr. rer. pol. Horst Neese Ursula Neese, geb. Balkhausen, Dipl. Dolmetscherin
1963 - 1964	Grundschule in Hanau/Main
1964 - 1966	Grundschule in Stuttgart-Degerloch
Dez. 1966	Besuch des Königin-Charlotte-Gymnasiums in Stuttgart (neusprachlicher Zug) Reifezeugnis vom 6. Juni 1975
WS 1975/76 - WS 1982/83	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Aug. 1978	Diplom-Vorexamen
Juli 1982	Diplom-Hauptexamen
Sept. 1982 - Febr. 1983	Diplomarbeit über das Thema "Präparative und spektroskopische Untersuchungen zur Synthese eines bifunktionellen Tricarbonyl-phosphidocobaltats(-I)"
März 1983 - März 1986	Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen: "Neue Wege zu Phosphacobaltacyclopropanen - vergleichende Untersuchungen hinsichtlich Struktur und Reaktivität zwischen drei- und fünfgliedrigen Phosphacobaltacycloalkanen"
seit Okt. 1983	Wissenschaftliche Angestellte und Assistentin im Chemischen Praktikum für Physiker, Geologen und Mineralogen.